



Développement d'une nouvelle technologie Li-ion fonctionnant en solution aqueuse

Laureline Crepel Marchal

► To cite this version:

Laureline Crepel Marchal. Développement d'une nouvelle technologie Li-ion fonctionnant en solution aqueuse. Autre. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENI085 . tel-00728179

HAL Id: tel-00728179

<https://theses.hal.science/tel-00728179>

Submitted on 5 Sep 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : Electrochimie

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Lauréline CREPEL - MARCHAL

Thèse dirigée par **Fannie ALLOIN** et
codirigée par **Sébastien MARTINET**

préparée au sein du **Laboratoire des Matériaux pour Batteries (CEA)** et du **Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces** et cofinancée par l'**ADEME**
dans l'**École Doctorale Ingénierie Matériaux Mécanique Energétique Environnement Procédés Production**.

Développement d'une nouvelle technologie Li-ion fonctionnant en solution aqueuse.

Thèse soutenue publiquement le **10 novembre 2011**,
devant le jury composé de :

M. François, VAN TRAN

Professeur, CIME Université de Tours, Président.

Mme. Laurence, CROGUENNEC

Chargée de Recherche, ICMCB-Bordeaux, Rapporteur.

M. Stéphane, LARUELLE

Professeur, LRCS Université d'Amiens, Rapporteur.

M. Jean-Claude, LEPRETRE

Professeur, UJF-Grenoble, Membre.

M. Stéphane, BISCAGLIA

Ingénieur, ADEME Angers, Membre invité.

Mme. Fannie, ALLOIN

Directeur de recherche, LEMPI, Membre.

M. Sébastien, MARTINET

Ingénieur, CEA Grenoble, Membre.



REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) pour le cofinancement de ma bourse de doctorat et tout particulièrement M. Biscaglia pour son suivi.

Je souhaite aussi remercier les membres du jury qui ont bien voulu accepter de juger cette thèse : le professeur François VAN TRAN pour avoir présidé mon jury de thèse, le professeur Stéphane LARUELLE et Mme Laurence CROGUENNEC pour avoir accepté d'en être les rapporteurs, le professeur Jean-Claude LEPRETRE et Sébastien PATOUX pour leur expertise en tant qu'examineur.

Je remercie Fannie ALLOIN pour avoir accepté de diriger cette thèse. Je tiens aussi à dire un très grand merci à Sébastien MARTINET pour avoir co-dirigé cette thèse et pour toute son aide durant ces 3 années.

Ce projet de recherche s'est déroulé dans le cadre de diverses collaborations, je souhaite donc remercier l'ensemble des personnes (chercheurs, personnels techniques et administratifs) avec qui j'ai collaboré dans mes deux laboratoires d'accueil à savoir le Laboratoire des Matériaux pour Batteries au CEA et le Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie

des Matériaux et des Interfaces. Je remercie toutes ces personnes pour cette aventure humaine et scientifique.

Ce travail dans deux laboratoires rendant les remerciements individuels impossibles au vu du nombre de personne que j'ai eu la chance de croiser et que je souhaite remercier (et oui en faisant le calcul, on approche un chiffre à 3 nombres !!!!), je préfère vous adresser à tous un très très grand

MERCI !!

pour votre aide, soutien et patience. J'espère pouvoir vous recroiser un jour (dans un bureau, sur un parking de station de ski, dans un cours de gym, dans un labo, sur QPUC, dans un bar,) ☺.

Je fais un « clin d'œil appuyé » à Manue (Olà !!!!!!!) et Nico sans qui cette thèse n'aurait définitivement pas été possible, ainsi qu'à mes parents.

Enfin, je finis en remerciant mon Thibaut qui a su me supporter et me soutenir pendant ces 3 ans (surtout la dernière année) et qui malgré cela en a redemandé.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------------	---

CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE	5
----------------------------------	---

I	LES ACCUMULATEURS : GENERALITES.	7
I. 1.	<i>Définitions et fonctionnement.</i>	7
I. 1. 1.	Définition.	7
I. 1. 2.	Grandeurs caractéristiques d'une cellule.	8
I. 1. 2. 1)	La tension nominale (ou FEM).....	9
I. 1. 2. 2)	La capacité nominale.	9
I. 1. 2. 3)	Le régime de charge ou de décharge.	9
I. 1. 2. 4)	L'énergie d'une cellule.	10
I. 1. 2. 5)	La puissance d'une cellule.....	10
I. 1. 2. 6)	La cyclabilité d'une cellule.....	10
I. 1. 3.	Paramètres affectant les performances d'une cellule ^[5]	11
I. 1. 3. 1)	L'autodécharge ^[6]	11
I. 1. 3. 2)	L'utilisation de la cellule.....	11
I. 2.	<i>Les différents accumulateurs.</i>	11
I. 2. 1.	Le système Plomb acide.	11
I. 2. 2.	Le système Nickel Cadmium.	12
I. 2. 3.	Le système Nickel Métal-Hydrure.....	13
I. 2. 4.	Les accumulateurs au Lithium.	14
I. 2. 4. 1)	Les accumulateurs à base de Lithium.....	14
I. 2. 4. 2)	Les accumulateurs Li-ion.	16
I. 3.	<i>Tableau récapitulatif</i> ^[1, 6, 9]	18
II	LES ACCUMULATEURS LI-ION AQUEUX.....	21
II. 1.	<i>Principe et premier accumulateur.</i>	21
II. 1. 1.	Réactivité du lithium avec l'eau.....	21
II. 1. 2.	Le premier système Li-ion aqueux.....	22
II. 1. 3.	Principe de sélection des matériaux actifs (MA) d'électrodes.....	23
II. 1. 4.	Cinétique d'insertion des ions lithium en milieu aqueux.....	26
II. 2.	<i>Application des matériaux d'électrodes Li-ion en milieu aqueux.</i>	28
II. 2. 1.	Les principaux matériaux d'électrode positive.	29
II. 2. 1. 1)	LiMn ₂ O ₄	29
II. 2. 1. 2)	LiCoO ₂	32
II. 2. 1. 3)	LiNiO ₂	34
II. 2. 1. 4)	LiCo _{1/3} Ni _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	34
II. 2. 1. 5)	LiFePO ₄	34
II. 2. 2.	Les principaux matériaux d'électrode négative.....	36
II. 2. 2. 1)	LiV ₃ O ₈	36
II. 2. 2. 2)	Li _x V ₂ O ₅	38
II. 2. 2. 3)	LiTi ₂ (PO ₄) ₃	40
II. 2. 2. 4)	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	42

II. 2. 2. 5) TiP_2O_7	42
II. 3. Les systèmes électrochimiques.....	43
II. 4. Conclusion.....	47
III LES SELS DE DIAZONIUM.	49
III. 1. Présentation.....	49
III. 2. Mécanisme de greffage.	50
III. 3. Méthodes de caractérisation du film.	51
III. 4. Mono ou multicouche.	52
III. 5. Paramètres influençant la structure des films.....	53
III. 6. Conclusion.....	55

CHAPITRE 2 : FORMULATION D'ELECTRODES POUR UN ACCUMULATEUR

LI-ION AQUEUX.	65
I LES ELECTROLYTES	67
I. 1. Les sels de lithium	67
I. 2. Etude de la conductivité des sels de lithium.	69
I. 2. 1. Li_2SO_4	69
I. 2. 2. LiNO_3	70
I. 2. 3. LiOH	72
I. 3. Conclusion.....	74
II COLLECTEURS DE COURANT.....	75
II. 1. Les diagrammes de Pourbaix.	76
II. 2. Etude par voltammétrie cyclique.	77
II. 2. 1. pH = 6.	78
II. 2. 2. pH = 1.	82
II. 2. 3. pH = 14.	83
II. 3. Étude de vieillissement des collecteurs de courant	85
II. 3. 1. Collecteur de nickel	85
II. 3. 2. Collecteur en acier inoxydable.	86
II. 3. 3. Collecteur en Aluminium	87
II. 4. Conclusion.....	87
III L'ELECTRODE POSITIVE : LiFePO_4	88
III. 1. Formulation.	89
III. 1. 1. Etat de l'art.....	89
III. 1. 2. Caractérisation du matériau actif utilisé.	91
III. 2. Adhésion sur différents collecteurs de courant.	92
III. 3. Performances électrochimiques.	95
III. 3. 1. Voltammétrie cyclique.	95
III. 3. 1. 1) Avec le liant PVdF.....	95
III. 3. 1. 2) Avec le liant CMC.	96
III. 3. 1. 3) Avec le liant PAA.	97
III. 3. 2. Tenue en cyclage	99
III. 4. Vieillissement en milieu aqueux	102
III. 5. Conclusion.....	104

IV	LES ELECTRODES NEGATIVES.....	105
IV. 1.	<i>Le matériau $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.</i>	105
IV. 1. 1.	Caractérisation du matériau.....	105
IV. 1. 2.	Adhésion sur les collecteurs de courant.....	106
IV. 1. 3.	Performances électrochimiques des électrodes de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ avec liant PAA. 108	
IV. 1. 3. 1)	En milieu organique.....	108
IV. 1. 3. 2)	En milieu aqueux.....	110
IV. 2.	<i>Le matériau $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$.</i>	112
IV. 2. 1.	Caractérisation du matériau $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	112
IV. 2. 1. 1)	Synthèse.....	112
IV. 2. 1. 2)	Analyse par diffraction aux rayons X (DRX).....	113
IV. 2. 2.	Enrobage du matériau $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	115
IV. 2. 2. 1)	Protocoles de broyage.....	115
IV. 2. 2. 2)	Performances électrochimiques correspondant aux différents grades de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	118
IV. 2. 3.	Adhésion sur les collecteurs de courant.....	122
IV. 2. 3. 1)	Collecteur en aluminium.....	122
IV. 2. 3. 2)	Collecteur en nickel.....	124
IV. 2. 4.	Performances électrochimiques des formulations d'électrode sélectionnées.....	126
IV. 2. 4. 1)	En milieu organique.....	126
IV. 2. 4. 2)	En milieu aqueux.....	128
IV. 3.	<i>Conclusion</i>	129

CHAPITRE 3 : PROTECTION DES ELECTRODES PAR REDUCTION D'UN SEL DE DIAZONIUM..... 135

I	LES SELS DE DIAZONIUM UTILISES	137
I. 1.	<i>Présentation</i>	137
I. 2.	<i>Présentation des sels de diazonium sélectionnés</i>	139
I. 3.	<i>Synthèse des sels de diazonium</i>	140
II	MISE AU POINT DU DEPOT SUR UNE ELECTRODE NON ACTIVE	141
II. 1.	<i>Dépôt en milieu organique</i>	141
II. 2.	<i>Dépôt en milieu aqueux</i>	142
II. 2. 1.	Influence du sel LiNO_3 sur la réduction du sel de diazonium.....	142
II. 2. 2.	Influence du pH	143
III	CARACTERISATION DES FILMS SUR CARBONE VITREUX.....	146
III. 1.	<i>Détermination des potentiels de réduction des sels de diazonium</i>	146
III. 2.	<i>Techniques électrochimiques de caractérisation des électrodes modifiées</i>	148
III. 3.	<i>Caractérisations électrochimiques des dépôts sur carbone vitreux</i>	152
III. 3. 1.	Sel de mono-diazonium.....	152
III. 3. 1. 1)	Réaction de réduction du sel de diazonium DS4.....	152
III. 3. 1. 2)	Réponse électrochimique du complexe $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ pour DS4.....	156
III. 3. 1. 3)	Etude du potentiel de réduction de l'eau pour DS4.....	164
III. 3. 1. 4)	Réaction de réduction du sel de diazonium DC1.....	166

III. 3. 1. 5)	Réponse électrochimique du complexe $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ sur une électrode modifiée par le DC1.....	167
III. 3. 1. 6)	Etude du potentiel de réduction de l'eau pour le DC1.....	171
III. 3. 2.	Sels di-fonctionnels.	173
III. 3. 2. 1)	Réaction de réduction du sel de diazonium DS2.....	173
III. 3. 2. 2)	Réponse électrochimique du complexe $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ pour le DS2.....	176
III. 3. 2. 3)	Etude du potentiel de réduction de l'eau pour DS2.....	180
III. 3. 2. 4)	Réaction de réduction du sel de diazonium DS3P.....	182
III. 3. 2. 5)	$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ pour DS3P.....	183
III. 3. 2. 6)	Etude du potentiel de réduction de l'eau pour DS3P.....	187
IV	FILMS SUR UNE ELECTRODE DE LiFePO_4	190
IV. 1.	<i>Techniques électrochimiques de caractérisation des électrodes de LiFePO_4 modifiées.</i>	190
IV. 2.	<i>Caractérisations électrochimiques des dépôts sur LiFePO_4.</i>	194
IV. 2. 1.	Sel de diazonium DC1.....	194
IV. 2. 1. 1)	Réduction du sel de diazonium DC1	195
IV. 2. 2.	Sel de diazonium DS4	200
IV. 2. 3.	Etude du potentiel de réduction de l'eau pour des électrodes de LFP modifiées.	202
IV. 2. 4.	Sel de diazonium di-fonctionnel	203
V	CONCLUSION.....	205
CHAPITRE 4 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....		209
I	CHIMIE ORGANIQUE.....	210
I. 1.	<i>Synthèse d'un sel de diazonium.</i>	210
I. 1. 1.	Greffage des groupements aromatiques.....	211
I. 1. 2.	Réduction du groupement nitro en groupement amino.....	212
I. 1. 3.	Diazotation.	213
I. 2.	<i>Chromatographie en phase liquide sur colonne.</i>	214
I. 2. 1.	Principe ^[4]	214
II	TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES.	216
II. 1.	<i>La voltammétrie cyclique.</i>	216
II. 1. 1.	Principe.	216
II. 1. 2.	Détermination d'une fenêtre de stabilité électrochimique.....	217
II. 1. 3.	Détermination du comportement électrochimique d'un matériau d'insertion.	218
II. 2.	<i>Utilisation d'une électrode tournante.</i>	219
II. 3.	<i>Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).</i>	219
II. 3. 1.	Principe ^[5]	219
II. 3. 2.	Mesure de conductivité d'un électrolyte.	220
II. 3. 3.	Caractérisation d'un film par spectroscopie d'impédance.	221
II. 4.	<i>Cyclage sur banc.</i>	222
II. 4. 1.	Principe.	222
II. 4. 2.	Mode opératoire.	222
II. 4. 2. 1)	Montage d'une pile bouton.	222
II. 4. 2. 2)	Cyclage sur banc.....	223

III	CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES.....	225
III. 1.	<i>Spectroscopie Infrarouge par Réflexion Totale Atténuée (IR-ATR).</i>	225
III. 2.	<i>Microscopie électronique à balayage (MEB).</i>	226
IV	PREPARATION DES ELECTRODES	227
IV. 1.	<i>Formulation</i>	227
IV. 2.	<i>L'enduction</i>	228
CONCLUSION GENERALE.....		231

Introduction Générale

A notre époque où des choix dans le domaine de l'énergie doivent être faits afin de préserver à la fois nos ressources et notre environnement, la question du stockage de l'énergie ainsi que de sa restitution se posent. Nous nous tournons de plus en plus vers les énergies non polluantes telles que le solaire, l'éolien, l'hydraulique ou d'autres pour compléter nos ressources énergétiques; cependant ces énergies intermittentes nécessitent d'être stockées afin de pouvoir être restituées quand cela est nécessaire dans des applications quotidiennes. De plus, face à l'épuisement des ressources pétrolières, qui pourrait se produire à l'horizon 2050, ainsi qu'à de nouvelles normes en matière de pollution, les constructeurs automobiles se tournent eux aussi vers des systèmes de stockage électrochimique pour électrifier tout ou partiellement, leurs véhicules. A ce jour, les batteries existantes ne sont pas encore totalement adaptées à toutes ces utilisations nouvelles.

Les batteries actuelles sont encore majoritairement dimensionnées pour servir dans certains de nos appareils électriques, électroniques et mécaniques. Les batteries utilisées sont très diverses et utilisent des technologies plus ou moins récentes. Actuellement quatre technologies existent sur le marché :

- le système Plomb-acide datant du début du XX^{ème} siècle toujours utilisé dans les systèmes de démarrage des voitures ainsi que pour de nombreuses applications industrielles ou grand public où la masse et l'encombrement ne sont pas des critères clefs.

- le système Nickel-Cadmium, datant des années 1950, utilisé dans des appareils « sans fil », tend à disparaître en raison du caractère toxique du cadmium et d'un niveau de performances moindre en termes d'autonomie vis-à-vis des deux technologies citées ci-après. Il reste encore employé pour des applications industrielles spécifiques telles que l'aéronautique.

-le système Nickel-Métal Hydrure datant du début des années 1990 et qui a dans un premier temps remplacé les accumulateurs Nickel-Cadmium sur le créneau des appareils portatifs avant d'être introduit fin des années 1990 dans les véhicules hybrides de type Toyota Prius.

- le système Li-ion introduit pour la première fois en 1991 par Sony et qui tend maintenant à être employé pour toutes les applications, après avoir remplacé le système Nickel-Métal Hydrure pour l'électronique portable. Les systèmes lithium-ion sont en plein essor et proposent, au minimum, des densités énergétiques massiques deux fois supérieures aux autres technologies (jusqu'à six fois supérieures dans le cas du Plomb). Les limitations de ces accumulateurs sont principalement liées à leur coût encore relativement élevé, provenant en partie des matériaux les constituant :

i) à l'électrode positive, un oxyde métallique lithié contenant pour le métal entre 15 et 100% de Cobalt, à l'exception du phosphate de fer lithié,

ii) un électrolyte organique à très faible teneur en eau (typiquement inférieure à 10 ppm) avec un sel d'HexaFluoroPhosphate de Lithium (LiPF_6) également onéreux,

iii) un séparateur microporeux d'une vingtaine de micromètres d'épaisseur, mais également d'autres composants associés à un procédé de fabrication spécifique,

iv) des composants actifs ou passifs afin de garantir la sécurité de ces accumulateurs à forte densité d'énergie (événements, coupe-circuit, thermistor...),

v) une production tout ou partie en salle sèche à très basse hygrométrie afin de réduire le plus possible la teneur résiduelle en eau une fois ces accumulateurs scellés.

Enfin, à ce jour, la filière de recyclage des accumulateurs Li-Ion n'est pas encore en place.

Les électrolytes employés dans les différentes technologies de batteries peuvent être classés en 2 catégories selon qu'elles contiennent un électrolyte aqueux ou organique.

Dans la famille des accumulateurs aqueux, on trouve les systèmes Plomb-acide, Nickel-Cadmium et Nickel-Métal Hydrure. Ces accumulateurs présentent des densités d'énergie inférieures à 100 Wh/kg. Cependant, leur prix de vente est avantageux dans le cas des accumulateurs au plomb-acide, de 50 à 150 \$/kWh. Les accumulateurs alcalins sont quant à eux déjà plus onéreux, typiquement jusqu'à 700 \$/kWh pour les systèmes Nickel Métal Hydrure, en raison de l'alliage hydrurable à base de terres rares.

Les systèmes Li-ion utilisent des électrolytes organiques qui impliquent un coût de revient élevé, mais leur densité d'énergie est au minimum deux fois plus importante.

Aujourd'hui, les axes d'évolution pour les accumulateurs visent à augmenter l'autonomie, c'est-à-dire la densité d'énergie, et/ou les performances en puissance, tout cela pour un coût le plus faible possible.

C'est dans ce contexte que se situent les travaux de recherche de cette thèse, arriver à développer une nouvelle technologie Li-ion fonctionnant avec un électrolyte aqueux afin de conserver le faible coût d'une technologie aqueuse tout en conservant des capacités de stockage voisines des batteries Li-ion. Cette nouvelle technologie permettrait en effet de s'affranchir de l'électrolyte organique et du séparateur microporeux ainsi que de l'utilisation de salles sèches pour la fabrication des accumulateurs. Elle conduirait également à disposer d'un accumulateur intrinsèquement plus sûr et plus écologique. De plus, les électrolytes aqueux ayant une conductivité ionique nettement plus élevée que les électrolytes organiques, ces accumulateurs Li-ion aqueux seraient adaptés pour des applications demandant de fortes puissances.

Néanmoins, un accumulateur Li-Ion présente potentiellement une tension de fonctionnement supérieure à 2 V, qui sera fonction des matériaux d'électrodes retenus. Contrairement aux électrolytes organiques employés dans les batteries Li-ion conventionnels qui présentent une large fenêtre de stabilité en potentiel, l'utilisation d'un électrolyte aqueux imposera de mettre au point une solution compatible avec le domaine de stabilité de l'eau : choix des matériaux actifs des électrodes, sélection du milieu électrolytique aqueux, protection ou passivation des électrodes pour assurer la compatibilité avec l'électrolyte retenu.

Ce manuscrit de thèse débute par un état de l'art sur les accumulateurs et plus particulièrement sur les accumulateurs Li-ion aqueux qui sont pour l'instant encore relativement peu étudiés. Le deuxième chapitre présente les travaux effectués afin de sélectionner le système Li-ion aqueux de référence qui sera ensuite retenu pour le reste de l'étude. Ce second chapitre comprend ainsi l'évaluation de différents électrolytes aqueux ainsi que la mise au point d'électrodes Li-ion adaptées à ces électrolytes : choix du collecteur de courant, du matériau d'électrode et adaptation de la formulation des électrodes composites intégrant également un liant polymère. Pour cela trois matériaux

d'insertion ont été retenus pour leur potentiel de fonctionnement peu éloigné des limites du domaine de stabilité de l'eau : LiFePO_4 à l'électrode positive et deux matériaux d'électrodes négative, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$.

Le troisième chapitre de cette thèse est consacré à l'utilisation de sels de diazonium afin de modifier les propriétés de surface des électrodes et d'augmenter la fenêtre de stabilité de l'électrolyte, notamment en réduction. Les propriétés électrochimiques des électrodes modifiées ont été évaluées afin de mettre en évidence l'effet de la nature du sel de diazonium et l'épaisseur du film passivant sur les propriétés fonctionnelles de l'électrode. Le dernier chapitre décrit les techniques expérimentales utilisées au cours de ces travaux.

Chapitre 1 : Bibliographie

I	LES ACCUMULATEURS : GENERALITES.	7
I. 1.	Définitions et fonctionnement.	7
I. 1. 1.	Définition.	7
I. 1. 2.	Grandeurs caractéristiques d'une cellule.	8
I. 1. 3.	Paramètres affectant les performances d'une cellule ^[5]	11
I. 2.	Les différents accumulateurs.	11
I. 2. 1.	Le système Plomb acide.	11
I. 2. 2.	Le système Nickel Cadmium.	12
I. 2. 3.	Le système Nickel Métal-Hydrure.	13
I. 2. 4.	Les accumulateurs au Lithium.	14
I. 3.	Tableau récapitulatif ^[1, 6, 9]	18
II	LES ACCUMULATEURS LI-ION AQUEUX.	21
II. 1.	Principe et premier accumulateur.	21
II. 1. 1.	Réactivité du lithium avec l'eau.	21
II. 1. 2.	Le premier système Li-ion aqueux.	22
II. 1. 3.	Principe de sélection des matériaux actifs (MA) d'électrodes.	23
II. 1. 4.	Cinétique d'insertion des ions lithium en milieu aqueux.	26
II. 2.	Application des matériaux d'électrodes Li-ion en milieu aqueux.	28
II. 2. 1.	Les principaux matériaux d'électrode positive.	29
II. 2. 2.	Les principaux matériaux d'électrode négative.	36
II. 3.	Les systèmes électrochimiques.	43
II. 4.	Conclusion.	47
III	LES SELS DE DIAZONIUM.	49
III. 1.	Présentation.	49
III. 2.	Mécanisme de greffage.	50
III. 3.	Méthodes de caractérisation du film.	51
III. 4.	Mono ou multicouche.	52
III. 5.	Paramètres influençant la structure des films.	53
III. 6.	Conclusion.	55

Ce chapitre de synthèse bibliographique commencera par la description d'un accumulateur électrochimique, expliquera son fonctionnement puis définira les principales grandeurs caractérisant un accumulateur. Par la suite, les différentes technologies d'accumulateurs existantes seront présentées et leurs performances comparées.

Dans une seconde partie, les accumulateurs Li-ion fonctionnant avec un électrolyte aqueux seront plus spécifiquement présentés. Chacun des composants de ce type d'accumulateur sera détaillé. Puis les résultats obtenus pour différents systèmes complets seront donnés.

Dans une troisième partie, les sels de diazonium, que nous utiliserons par la suite afin de protéger les électrodes Li-Ion en électrolyte aqueux, seront présentés ainsi que leurs particularités et applications.

I Les accumulateurs : généralités.

I. 1. Définitions et fonctionnement.

I. 1. 1. Définition.

Un générateur électrochimique désigne un dispositif transformant spontanément l'énergie libérée lors d'une réaction d'oxydo-réduction en énergie électrique. On distingue couramment les générateurs électrochimiques rechargeables et non rechargeables. A la différence d'une pile, non-rechargeable, l'accumulateur est un générateur électrochimique rechargeable, c'est-à-dire également capable de transformer l'énergie électrique en énergie chimique. Les accumulateurs et piles formés d'une cellule électrochimique unitaire sont par abus de langage désigné comme des cellules. Ces cellules sont ensuite assemblées en série et/ou en parallèle pour constituer des batteries (ou packs de batteries) de façon à obtenir la tension et la capacité de stockage souhaitées.

Une cellule électrochimique se compose de deux électrodes reliées par un circuit électrique externe via un générateur lors de la charge ou un récepteur en décharge. Les deux électrodes sont le siège de réactions d'oxydo-réduction. Pour que ces réactions puissent avoir lieu, il faut que le transport de matière s'effectue sous forme d'ions au sein de la cellule. Les électrodes sont ainsi séparées par un électrolyte sous forme d'un électrolyte liquide mouillant un séparateur, un gel (polymère gonflé par un électrolyte liquide) ou un polymère sec additionné d'un sel. Cependant, pour éviter les courts-circuits entre les électrodes, l'ensemble électrolyte liquide et séparateur, le gel électrolytique ou le polymère sec se doit d'être un isolant électrique.

L'énergie électrique produite par l'accumulateur est récupérée en branchant sur le circuit électrique externe un appareil électrique, dans ce cas la cellule fonctionne en régime de décharge. Durant cette décharge, l'électrode où a lieu l'oxydation, l'anode, est le pôle négatif de l'accumulateur. L'électrode où a lieu la réduction, la cathode, est le pôle positif (Figure 1).

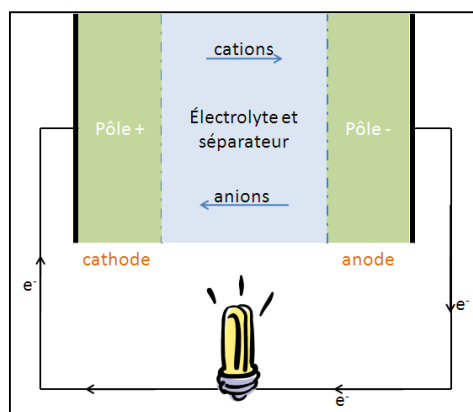


Figure 1 : Fonctionnement d'une cellule en décharge.

Une fois que l'énergie contenue dans la cellule est épuisée, la cellule est dite déchargée. Si celle-ci est rechargeable (cellule dite secondaire), il est possible de brancher sur le circuit externe un générateur afin de la recharger. A ce moment, la cellule fonctionne en régime de charge. Durant cette charge, le courant est inversé. L'oxydation a lieu au pôle positif et la réduction au pôle négatif de la cellule. Les noms des électrodes se trouvent donc inversés. (Figure 2). Toutefois, par convention dans la littérature, les électrodes sont nommées par rapport à leur fonctionnement en décharge : l'électrode positive est ainsi fréquemment dénommée la cathode, et l'électrode négative, l'anode. Cependant, ceci peut bien évidemment prêter à confusion, et nous n'utiliserons dans ce manuscrit que leur polarité pour désigner les électrodes.

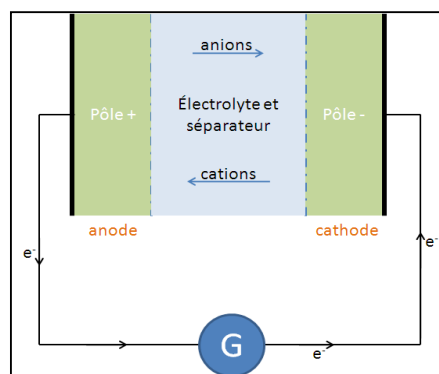


Figure 2 : Fonctionnement d'une cellule en charge.

I. 1. 2. Grandeurs caractéristiques d'une cellule.

Une cellule se définit par plusieurs grandeurs caractéristiques dont il faut tenir compte pour l'application envisagée. Les principales grandeurs sont la tension nominale et la capacité. Ces grandeurs dépendent des matériaux d'électrode utilisés. D'autres grandeurs telles que la densité d'énergie ou de puissance et la cyclabilité d'une cellule sont plus utilisées pour faire des comparaisons entre les différentes technologies.

I. 1. 2. 1) La tension nominale (ou FEM).

Les électrodes d'une cellule mettent chacune en jeu un couple redox. Ce couple redox est fixé par la composition de l'électrode. La tension à l'abandon de la cellule est égale à l'écart en tension entre les deux potentiels des couples redox (Figure 3). Cette valeur est fixe pour un état de charge donné et donc caractéristique de la technologie utilisée dans la cellule.

La tension aux bornes du circuit externe de la cellule varie en fonction de l'état de charge.

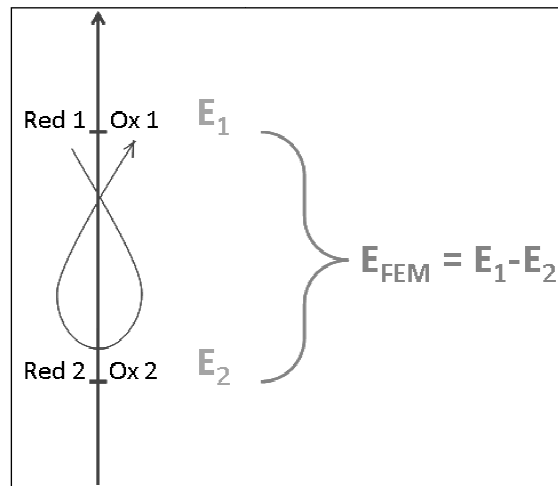


Figure 3 : Tension d'une cellule électrochimique.

La tension d'une batterie se calcule facilement en suivant les règles d'addition des tensions de chaque accumulateur quand ceux-ci sont montés en série.

I. 1. 2. 2) La capacité nominale.

La capacité nominale d'une cellule indique la capacité pouvant être fournie par les réactions d'oxydo-réduction ayant lieu. Elle s'exprime en unités SI en Coulombs (C) ou plus usuellement en Ampère-heure (Ah). Cette valeur, représente la quantité d'électricité que la cellule chargée peut fournir au circuit extérieur pendant sa décharge pour un courant nominal donné.

La capacité nominale d'une batterie est égale à la plus faible des capacités des différents accumulateurs pour un montage en série. Il faut donc veiller à avoir des accumulateurs ayant des performances les plus homogènes possibles. Pour un montage en parallèle, les capacités s'ajoutent.

I. 1. 2. 3) Le régime de charge ou de décharge.

Le régime de décharge/charge noté C/n est défini comme étant le courant, exprimé en Ampère (A) ou milliAmpère (mA), imposé/fourni à la cellule pour qu'elle soit déchargée/chargée en n heures. Couramment les régimes de charge/décharge utilisés sont des

régimes en C/10 ou C/5, mais depuis l'avènement des technologies d'accumulateurs portables et maintenant pour véhicules hybrides, des régimes de C/2, C voir plusieurs C sont maintenant couramment employés.

I. 1. 2. 4) L'énergie d'une cellule.

Il est possible d'exprimer aussi l'énergie (\mathcal{W}) contenue dans une cellule (exprimée en Wh) connaissant la tension nominale et la capacité de la cellule grâce à l'équation suivante :

$$W = E \times C$$

Équation 1

Cette valeur peut être exprimée en Wh.kg⁻¹ lorsque l'on prend en compte la masse de la cellule, on parle alors de densité d'énergie massique (\mathcal{W}_m) (ou énergie spécifique massique), ou bien rapportée par unité de volume (Wh.L⁻¹), on parle dès lors de densité d'énergie volumique (\mathcal{W}_v) (ou énergie spécifique volumique).

I. 1. 2. 5) La puissance d'une cellule.

Connaissant l'énergie d'une cellule, la puissance de la cellule (\mathcal{P}) peut être donnée en fonction du régime de charge ou de décharge qui lui est appliqué.

La puissance d'une cellule est très souvent rapportée par unité de masse ou de volume tout comme l'énergie. On parle alors de densité de puissance (ou puissance spécifique) d'une cellule et elle est calculée grâce à la relation ^[2] :

$$E_m = P_m \times \text{durée d'utilisation}$$

Équation 2

La densité de puissance massique (\mathcal{P}_m) s'exprime en W.kg⁻¹. De même, il est possible de calculer la densité de puissance volumique (\mathcal{P}_v) qui s'exprime en W.L⁻¹.

I. 1. 2. 6) La cyclabilité d'une cellule.

La cyclabilité d'une cellule caractérise la durée de vie de celle-ci. En pratique, la cyclabilité représente le nombre de cycles que peut faire une cellule avant d'atteindre un critère de fin de vie généralement défini par rapport à ses performances en début de vie :

- un niveau de capacité ou d'énergie restituée, notamment pour les applications de type « Energie »,
- un niveau de puissance restituée ou de résistance interne d'accumulateur, pour les applications de type « Puissance ».

Par exemple, dans le cas des applications portables telles que la téléphonie mobile ou les ordinateurs portables, le principal critère de fin de vie est le niveau de capacité restituée (80%

de la capacité nominale est le critère fréquemment utilisé). La cyclabilité d'une cellule correspond au nombre de cycles de charge-décharge au bout desquels, la cellule restitue moins que cette valeur au régime nominal spécifié ^[3] ^[4]. En général les régimes choisis sont compris entre C/10 et C.

I. 1. 3. Paramètres affectant les performances d'une cellule ^[5].

Dans la pratique, seule une partie de la capacité théorique de la cellule est exploitable. Différents facteurs en sont la cause mais seuls les plus courants seront présentés ici.

I. 1. 3. 1) L'autodécharge ^[6].

Quand une cellule est laissée au repos à l'état chargé, elle perd progressivement une partie de sa capacité au cours du temps. L'autodécharge est définie comme étant cette perte de capacité par unité de temps, typiquement exprimée en %/mois. L'autodécharge est constituée de deux composantes, une partie irréversible ne pouvant être récupérée lors des cycles de charge/décharge suivants, une partie dite réversible correspondant à une perte temporaire de capacité qui est de nouveau accessible lors de la charge suivante. L'autodécharge dépend fortement de la technologie utilisée. Elle est généralement donnée pour une température de stockage de la cellule de 20°C.

I. 1. 3. 2) L'utilisation de la cellule.

Suivant le profil d'utilisation de la cellule, ses performances et sa durée de vie ne seront pas les mêmes. Dans certains cas, si la cellule est déchargée par pulses de courant, sa durée de vie sera plus longue que si elle est déchargée de façon continue au même courant. De nombreux paramètres peuvent également affecter ses performances et sa durabilité, nous pouvons citer : la température, les profondeurs de décharge et de charge et les régimes de décharge et de charge.

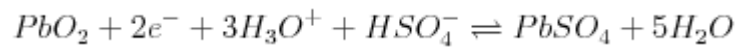
I. 2. Les différents accumulateurs.

I. 2. 1. Le système Plomb acide.

L'accumulateur au Plomb réalisé en premier lieu par Gaston Planté en 1860, est actuellement le plus répandu. Il est fortement utilisé dans les systèmes de démarrage, et d'éclairage de nos voitures (accumulateur dit « SLI »).

Les processus électrochimiques sur lesquels repose le fonctionnement de cet accumulateur sont les suivants :

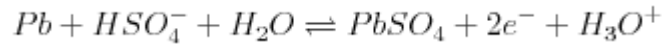
pour l'électrode positive :



Réaction chimique 1

dont le potentiel est 1,69 V vs ENH.

pour l'électrode négative :



Réaction chimique 2

dont le potentiel est de -0,353 V vs ENH.

Toutes ces réactions ont lieu en milieu acide sulfurique concentré servant d'électrolyte. Le pH dépendra de la concentration en acide qui varie entre 2 mol/L et 5 mol/L suivant l'état de charge de la batterie.

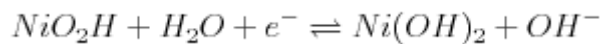
Cette batterie présente donc une tension nominale d'environ 2,0 V. Cette batterie peu chère a une faible durée de vie lors d'une utilisation à forte profondeur de décharge et une densité d'énergie massique faible.

I. 2. 2. Le système Nickel Cadmium.

Le premier brevet sur les accumulateurs Nickel-Cadmium (Ni-Cd) date de 1899. Ils ont été employés lors de la Seconde Guerre Mondiale par l'armée allemande comme batterie de démarrage pour les avions. Les premiers accumulateurs Ni-Cd pour applications portatives datent des années 1950. Ils ont connu un fort développement et des applications variées essentiellement des applications demandant une forte puissance ou fonctionnant à des températures élevées (blocs autonomes d'éclairage de sécurité par exemple). Ces accumulateurs présentent une bonne cyclabilité et acceptent de longue durée de stockage sans détérioration.

Les processus électrochimiques sur lesquels repose le fonctionnement de l'accumulateur Ni-Cd sont les suivants :

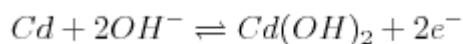
pour l'électrode positive :



Réaction chimique 3

dont le potentiel est 0,49 V vs ENH.

pour l'électrode négative :



Réaction chimique 4

dont le potentiel est de -0,809 V vs ENH.

Toutes ces réactions ont lieu en milieu KOH concentré. Le pH dépendra de la concentration en KOH qui varie entre 6 et 8 mol/L.

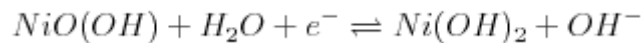
Cette batterie présente une tension en circuit ouvert de 1,3 V, une densité d'énergie massique modérée comprise entre 40 et 70 Wh.kg⁻¹, ces caractéristiques sont associées à un prix voisin de 500 €/kWh, très supérieur à celui des accumulateurs au plomb. Cette technologie est également connue pour ces limitations liées à l'effet mémoire, qui correspond à la perte rapide de performances de l'électrode négative de cadmium lors du maintien en charge.

I. 2. 3. Le système Nickel Métal-Hydrure.

Ces accumulateurs Nickel Métal-Hydrure (Ni-MH), qui ont initialement rapidement remplacé la technologie Ni-Cd, du fait de la toxicité du cadmium, sont apparus dans les années 1980. Ils sont commercialisés au tout début des années 1990 pour des applications portables demandant plus d'énergie volumique. Ils emploient la même électrode positive que les accumulateurs Ni-Cd mais remplacent l'électrode négative à base de cadmium par un alliage hydrurable capable d'absorber / désorber l'hydrogène.

Les processus électrochimiques sur lesquels repose le fonctionnement de cet accumulateur sont les suivants :

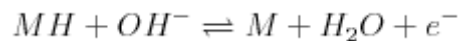
pour l'électrode positive (réaction inchangée vs Ni-Cd):



Réaction chimique 5

dont le potentiel est 0,49 V vs ENH.

pour l'électrode négative :



Réaction chimique 6

dont le potentiel est de -0,83 V vs ENH.

Toutes ces réactions ont toujours lieu en milieu alcalin concentré (essentiellement KOH).

Cette batterie a une tension en circuit ouvert de 1,32 V, un prix de l'ordre de 700 €.(kWh)⁻¹ et une densité d'énergie massique entre 60 et 110 Wh.kg⁻¹. Le rapport entre la densité énergétique massique de ces batteries et leur coût de fabrication, a incité à la fin des années 1990 le constructeur automobile Toyota à choisir cette technologie pour les packs de batteries utilisés dans la Toyota Prius hybride. Cependant, cette technologie ne permet pas de garantir une autonomie suffisamment importante pour un véhicule tout électrique en raison

de sa faible densité d'énergie massique. Les accumulateurs à base de lithium, présentés dans le paragraphe suivant, sont beaucoup plus performants sur ce critère et sont maintenant industrialisés pour les véhicules hybrides et électriques.

I. 2. 4. Les accumulateurs au Lithium.

La famille des accumulateurs au lithium comprend deux types de technologies : la première utilisant du lithium métal comme électrode négative, uniquement développée à ce jour par la société BATSCAP, et la seconde utilisant à l'électrode négative des matériaux capables d'insérer et de désinsérer dans leur structure des ions lithium à bas potentiel.

I. 2. 4. 1) Les accumulateurs à base de Lithium.

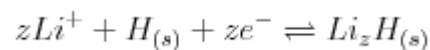
Les accumulateurs rechargeables au lithium ont fait l'objet de nombreuses recherches au début des années 1970. L'idée de départ était d'utiliser le métal le plus léger et le plus réducteur de la classification périodique afin de constituer un accumulateur avec de fortes densités d'énergies massiques et volumiques.

Cet élément présente en effet un potentiel standard très bas (-3,045 V/ENH), associé à une masse molaire de 6,941 g.mol⁻¹ conduisant à une capacité spécifique plus élevée (3860 Ah.kg⁻¹) que celle des matériaux d'électrode négative couramment utilisés (environ 300mAh.g⁻¹ par exemple pour les alliages hydrurables MH).

Par contre, la masse volumique du lithium est faible, 0,534 g.cm⁻³ réduisant son impact sur l'augmentation des performances en densité d'énergie volumique.

Les processus électrochimiques sur lesquels repose le fonctionnement de cet accumulateur sont décrits dans la suite.

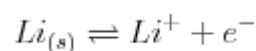
Pour l'électrode positive :



Réaction chimique 7

La structure du matériau hôte H doit être pourvue d'espace pouvant accueillir et libérer réversiblement les ions lithium. Le potentiel de cette réaction dépend du matériau hôte utilisé.

Pour l'électrode négative :



Réaction chimique 8

dont le potentiel est de -3,045 V (vs ENH).

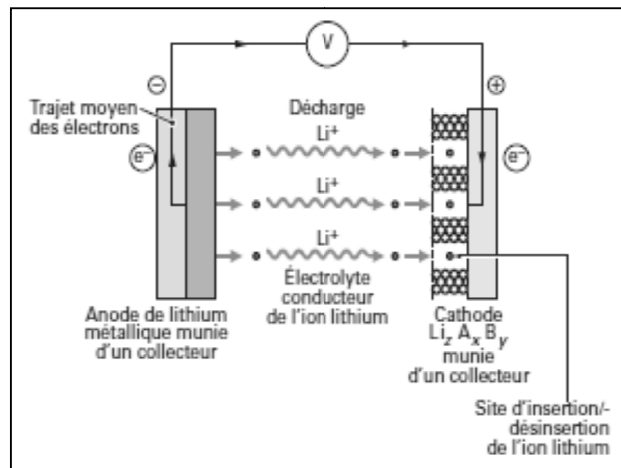


Figure 4 : Schéma illustrant la décharge d'un accumulateur au lithium ^[1].

Les électrolytes utilisés dans ces accumulateurs sont des solvants organiques à base d'éthers, de carbonates d'alkyle ou de leurs mélanges. Des sels de lithium sont ajoutés afin d'assurer la conductivité ionique de ces électrolytes.

La tension de l'accumulateur dépend du matériau hôte utilisé à l'électrode positive, plus il sera éloigné de celui du lithium, plus la tension de l'accumulateur sera importante. Quelques exemples sont donnés dans le Tableau 1. La densité d'énergie de tels accumulateurs dépend directement des caractéristiques du matériau hôte utilisé (Tableau 1).

Tableau 1 : Matériaux pour électrode positive ^[1, 7].

Matériau positif	Potentiel moyen vs ENH (V)	Lithium récupéré (en mol par unité structurale)	Capacité spécifique (Ah.kg _{MA} ⁻¹)	Energie spécifique pratique rapportée au matériau actif (Wh.kg _{MA} ⁻¹)
LiCo ₂ O ₂	0,655	0,5	180	500
LiNiO ₂	0,455	0,5	220	480
LiMn ₂ O ₄	0,755	0,8	140	450

A cause de la grande réactivité du lithium métal avec l'eau, le processus de fabrication de ces batteries doit être fait en milieu anhydre et contrôlé. Ceci implique notamment de forts coûts d'investissement pour produire ces batteries. De plus, lors de la recharge de l'accumulateur, le lithium ne se redépote pas sur l'électrode négative de façon homogène. Des dendrites apparaissent^[8] et au fur et à mesure des cycles de charge et de décharge, ces dendrites grandissent et peuvent finir par entrer en contact avec l'électrode positive. Le phénomène de croissance dendritique devient très rapide pour des régimes de charge élevés, limitant grandement l'utilisation en puissance d'une négative en lithium métal. Dans ces conditions, des microcourts-circuits peuvent entraîner la détérioration de l'accumulateur, dans

le meilleur des cas uniquement en termes de durée de vie, et dans certains cas conduire à des comportements délicats en termes de sécurité.

Les problèmes venant principalement de l'électrode négative au lithium, des recherches ont été menées afin de s'en affranchir en remplaçant cette électrode par un matériau d'insertion du lithium ayant le potentiel le plus bas possible. C'est la technologie des accumulateurs lithium-ion.

I. 2. 4. 2) Les accumulateurs Li-ion.

C'est la firme Sony qui commercialisa en 1991 la première batterie Li-ion. Elle était destinée à alimenter des caméscopes. Pour cette batterie, le matériau actif était du LiCoO_2 pour l'électrode positive et du coke pour l'électrode négative mais le principe de fonctionnement est générique pour les différents matériaux d'intercalation utilisés pour les électrodes.

Cette technologie utilise, pour ses deux électrodes, des matériaux actifs (notés MA) capables d'accueillir des ions lithium qui peuvent s'insérer et se désinsérer sans que cela n'endommage irréversiblement leur structure.

Les principales structures sont citées ci-dessous :

- structure lamellaire : il s'agit de structures en feuillet/couche où les ions lithium pourront s'intercaler entre les feuillets. Des exemples de matériaux sont les oxydes de type LiMO_2 ($M = \text{Co}$ ou Ni) mais aussi LiV_3O_8 .
- structure spinelle : c'est une structure tridimensionnelle permettant à l'ion Li^+ de s'insérer et de se désinsérer très facilement, conduisant à de très bonnes performances en puissance. Un exemple de matériau est LiMn_2O_4 .
- structures polyanioniques : dans cette catégorie plusieurs familles existent. Les plus intéressantes sont les olivines dont LiFePO_4 et les NASICON (acronyme de NA SuperIonic CONductor) tel que $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$.

Les ions désinsérés d'une électrode sont dissous dans l'électrolyte, et leur transport par diffusion et migration à travers l'électrolyte permet leur insertion à l'autre électrode (Figure 5).

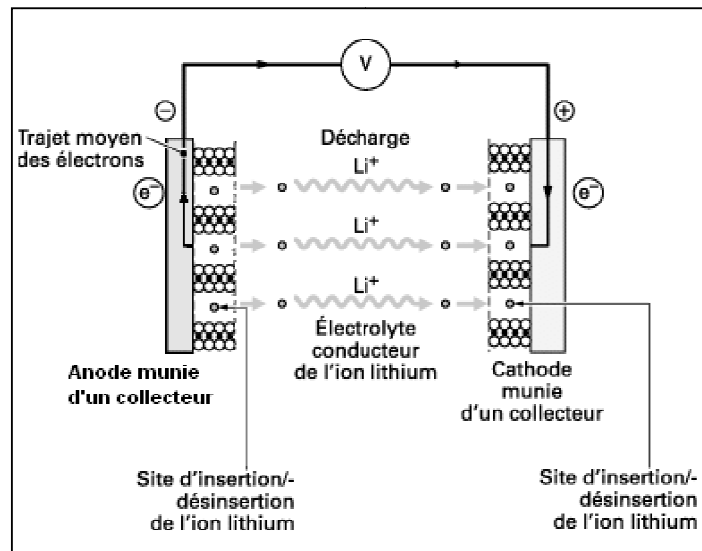


Figure 5 : Schéma illustrant la décharge d'une cellule Li-ion.

Lors de la décharge, le lithium contenu dans la structure cristalline du matériau actif de l'électrode négative, se désinsère, diffuse et migre sous forme d'ions via l'électrolyte et s'insère dans le réseau cristallin du matériau actif de l'électrode positive. La désinsertion du lithium de l'électrode négative génère des électrons qui transitent via le circuit électrique externe jusqu'à l'électrode positive où ils permettent la réduction du matériau hôte et l'insertion du lithium. (Figure 5).

Lors de la charge les mêmes phénomènes ont lieu mais dans le sens inverse : le lithium se désinsère de l'électrode positive et s'insère dans l'électrode négative.

Les caractéristiques techniques d'un accumulateur Li-ion dépendent des matériaux utilisés aux électrodes et de l'électrolyte organique. Cependant, classiquement, un accumulateur Li-ion, pour applications portables, a une tension de 3,6 V, une énergie spécifique supérieure à 180 Wh.kg^{-1} et une durée de vie supérieure à 500 cycles. La perte de performance théorique en densité d'énergie par rapport au lithium métal est gommée par l'amélioration sensible de la sécurité ainsi que la plus grande flexibilité sur les régimes d'utilisation de ces accumulateurs – les accumulateurs Li-Métal devant typiquement fonctionner à des régimes inférieurs à $C/3$ afin de garantir leur durée de vie.

I. 3. Tableau récapitulatif [1, 6, 9].

Le Tableau 2 récapitule les caractéristiques techniques des principaux accumulateurs disponibles sur le marché.

Tableau 2: Caractéristiques techniques des principales technologies d'accumulateur.

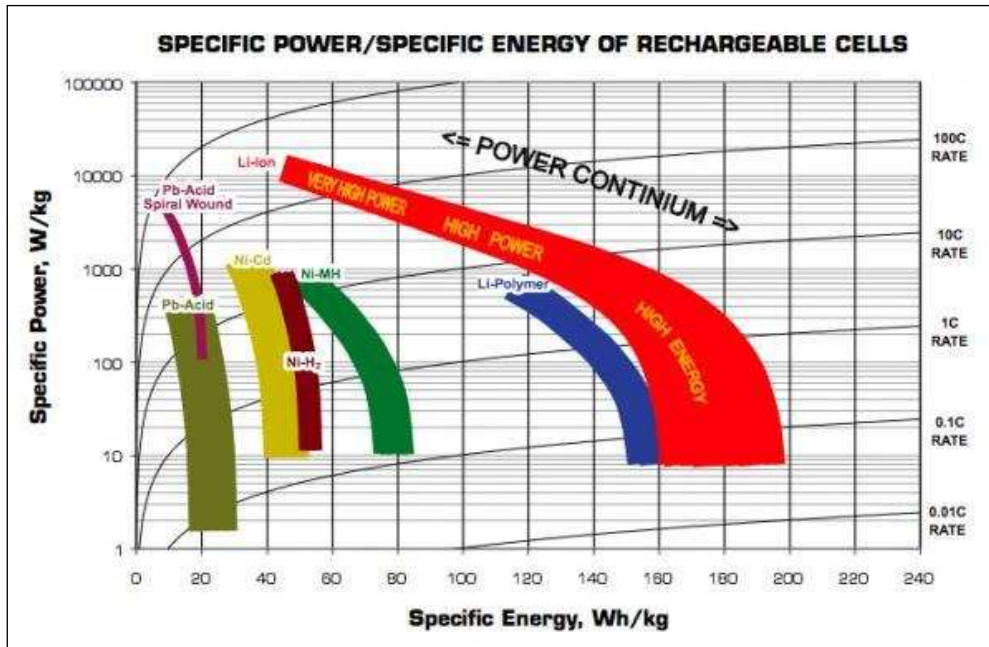
Technologie	Plomb-acide	Ni-Cd	Ni-MH	Lithium	Li-ion
Tension circuit ouvert (V)	2,0	1,3	1,32		3,6
Température de fonctionnement (°C)	-40 à +60	-20 à +45	-20 à +50	-20 à +45	-20 à +45
Densité d'énergie spécifique pratique (Wh.kg ⁻¹)	20-40	40-60	80-100	180	150-240
Nombre de cycles (100% DOD)	500 à 1200	800	450		500 à 1200
Coût (\$/kWh ⁻¹)	50-150	300-700	300-700		300-500 pour élément portable 1000-2000 pour une application industrielle

Remarque : la profondeur de décharge (en anglais DOD, Depth Of Discharge) est le rapport entre l'énergie déchargée pendant un cycle sur l'énergie contenue dans la cellule en fin de charge. Une DOD de 30% correspond donc à une amplitude de cyclage de 30%, et donc un cyclage entre 70 et 100% de l'état de charge de la batterie.

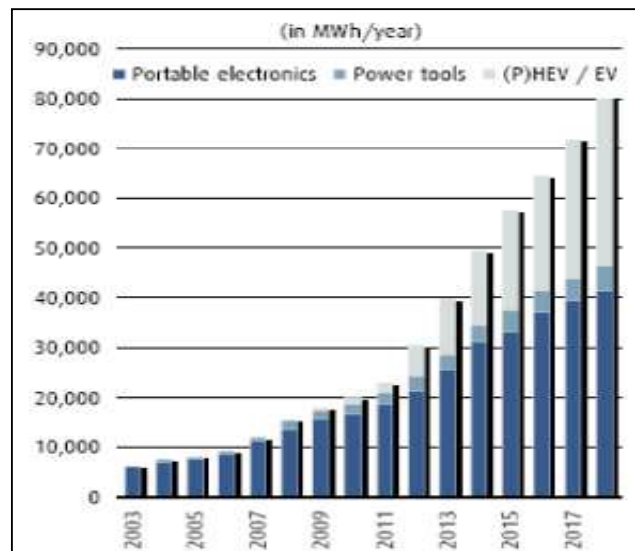
La technologie Li-ion surclasse toutes les autres technologies en termes de densité d'énergie (Tableau 2 et figure 6a). Cependant son point faible principal reste son coût, qui limite encore son application pour des marchés stationnaires ou véhicules électriques. Néanmoins, la mise au point récente de matériaux d'électrode positive ne contenant pas ou peu de Cobalt (Phosphate de Fer lithié, LiFePO₄, ou composés base manganèse, tels que LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂, LiMn₂O₄) tend à résoudre ce problème.

Concernant les applications stationnaires où le volume qu'occupe la batterie et/ou son poids ne sont pas forcément de première importance, les accumulateurs au plomb sont encore préférés à ce jour.

Pour des applications de puissance telles que les véhicules hybrides, les batteries Ni-MH dominent encore le marché grâce à leur robustesse et leur sécurité. Cependant, pour des applications de pointe où la place et le poids ont des rôles discriminants (alimentation des ordinateurs portables, téléphones cellulaires, outillage portable), les technologies Li-ion sont très largement utilisées, avec un volume de production en forte croissance (Figure 6b).



a)



b)

Figure 6 : a) Diagramme de Ragone ^[10] b) Production d'accumulateurs Li-ion exprimée en MWh ^[11].

De plus, les constructeurs automobiles se montrent très intéressés par ce type d'accumulateurs pour équiper leurs véhicules électriques. Au jour d'aujourd'hui, d'énormes

moyens sont mis en œuvre pour trouver une alternative au pétrole pour alimenter les futures voitures, et les packs de batteries Li-ion sont une des solutions mises en avant.

Cependant, les accumulateurs Li-ion utilisent un électrolyte organique dont la conductivité ionique est entre dix et cent fois plus faible que celle d'un électrolyte aqueux. Cela implique l'utilisation d'électrodes et de séparateurs beaucoup plus fins que ceux des accumulateurs Plomb-acide ou Nickel alcalin afin de maintenir le même niveau de résistance interne et être en mesure de fonctionner à des régimes de charge et décharge suffisants. Cette technologie d'électrodes fines (entre 100 et 200 μm d'épaisseur), techniquement plus complexe, associée aux contraintes inhérentes à l'utilisation d'électrolytes organiques (solvants et sels adaptés) et de séparateurs fins microporeux rendent difficile la réduction de coût de la technologie Li-ion organique qui serait nécessaire pour pouvoir embarquer sans un surcoût significatif un stockage d'énergie de quelques kWh à 30kWh en fonction du niveau d'électrification du véhicule.

C'est pour cela que dans le milieu des années 1990, des chercheurs se sont penchés sur la possibilité de remplacer l'électrolyte organique utilisé dans ces batteries Li-ion conventionnelles par un électrolyte à base d'eau et de sel de lithium ^[12-14].

II Les accumulateurs Li-ion aqueux.

C'est en montrant que l'intercalation du lithium pouvait avoir lieu dans des électrolytes aqueux ^[12], que l'équipe de J.R. Dahn a ouvert la voie vers le Li-ion aqueux (i.e. la technologie Li-ion utilisant un électrolyte aqueux).

II. 1. Principe et premier accumulateur.

II. 1. 1. Réactivité du lithium avec l'eau.

Rappelons que l'intercalation est l'insertion d'un atome (ici le cation lithium) dans une structure d'accueil qui ne subit que de faibles modifications de structure, cette réaction doit, de plus, être réversible. Pour cela des structures en couches (lamellaire par exemple) ou en tunnels (spinelle par exemple) semblent être toutes indiquées.

Cette intercalation des ions lithium a lieu via la formation de liaisons chimiques du fait de l'abaissement du potentiel chimique du lithium lorsque l'atome s'insère. En 1995, Dahn *et al.* publient un schéma récapitulatif des énergies de liaisons du lithium lorsqu'il est intercalé dans différentes structures hôtes ^[12] (Figure 7).

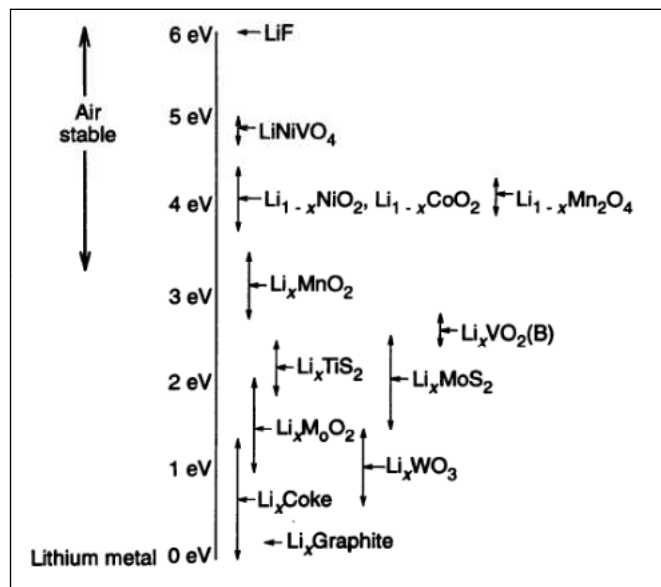
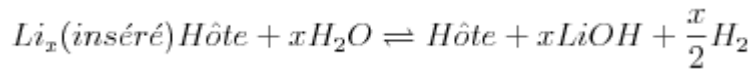


Figure 7 : Energie de liaisons des ions Lithium intercalés dans différentes structures hôtes, énergies rapportées à l'énergie du Lithium métal ^[12].

Ils ajoutent que quelle que soit la structure, les ions diffusent aisément et cela même si l'énergie de liaison est aux alentours de 4 eV.

De plus, ils se sont aperçus que si le lithium inséré dans la structure est suffisamment lié à celle-ci (dans ces premiers travaux, la limite a été fixée à $3,2 \pm 0,2$ eV), la réaction du lithium avec l'eau conduisant à la formation de LiOH et de H₂, n'a plus lieu.



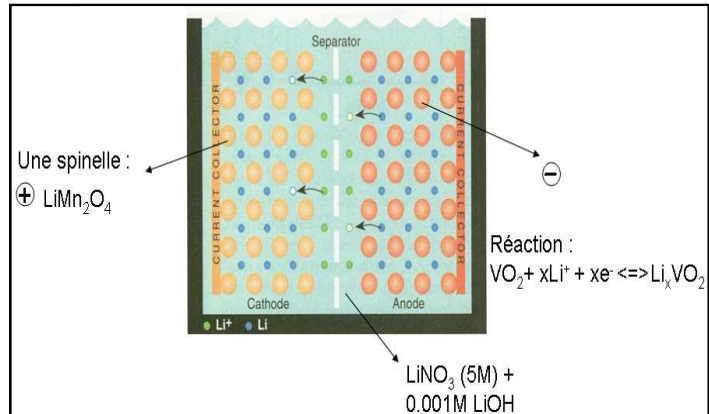
Réaction chimique 9

Cette instabilité du lithium face à l'eau est le principal argument contre l'utilisation d'électrolyte aqueux dans la technologie Li-ion. Grâce à ces premiers travaux, cette équipe a montré la faisabilité d'une batterie Li-ion utilisant un électrolyte aqueux.

II. 1. 2. Le premier système Li-ion aqueux

C'est en 1994, que Li et Dahn étudièrent pour la première fois un système Li-ion avec un électrolyte aqueux.

Le premier qu'ils testèrent fut un accumulateur composé : d'une électrode positive contenant le composé d'insertion $LiMn_2O_4$ face à une électrode négative contenant du



dié par Li et Dahn.

$VO_2(B)$ comme matériau d'insertion ^[12, 13]. Ils utilisèrent comme sel d'électrolyte du nitrate de lithium ($LiNO_3$) à une concentration de 5 M et ils rajoutèrent 0,001 M d'hydroxyde de lithium ($LiOH$) afin de se trouver à un pH suffisamment basique pour déplacer les potentiels d'oxydation et de réduction de l'eau et d'assurer le fonctionnement des électrodes de l'accumulateur sans réaction parasite notable liée à l'instabilité électrochimique de l'eau (Figure 8). Cet accumulateur présente les performances suivantes : une tension de 1,5 V, une densité d'énergie estimée de 75 Wh.kg^{-1} sur 25 cycles.

Le fait d'utiliser un électrolyte aqueux a rapidement soulevé la possibilité que des ions H^+ s'intercalent à la place des ions lithium. Les cations H^+ étant très petits, la question se posait de savoir s'ils ne bloquaient pas, au fur et à mesure des cycles, les électrodes et/ou s'ils n'étaient pas la cause d'une perte de capacité. En 1995, Li et Dahn ^[14] confirment que ce sont bien les ions lithium qui s'insèrent dans la structure des électrodes et non les cations H^+ . Ils utilisent les résultats obtenus par Kanoh *et al.* ^[15] montrant qu'une électrode de $\lambda\text{-MnO}_2$ insère préférentiellement les ions Li^+ plutôt que Na^+ , K^+ et H^+ .

II. 1. 3. Principe de sélection des matériaux actifs (MA) d'électrodes.

Dahn et son équipe ont étudié la stabilité thermodynamique des matériaux d'insertion du lithium en présence d'eau ou dans des solutions aqueuses contenant de l'hydroxyde de lithium^[13]. Les énergies de liaison du lithium se trouvant dans la structure du matériau d'insertion permettent d'estimer la stabilité de ces matériaux d'insertion. Plus les énergies de liaison sont importantes, plus le matériau contenant le lithium (noté Li_zH) sera stable. Un moyen de mesurer ces énergies est de mesurer le potentiel du couple $\text{Li}^+/\text{Li}_z\text{H}$. Plus le potentiel sera important, plus l'atome de lithium sera intimement lié à la structure du matériau hôte.

Dahn *et al.* sont partis du principe que les seuls réactifs disponibles pour réagir avec le lithium inséré sont H_2O , O_2 et CO_2 . Les produits de réaction sont alors LiOH , Li_2O et Li_2CO_3 . En calculant les énergies libres de formation de ces produits (respectivement -213 kJ.mol^{-1} , -560 kJ.mol^{-1} et 736 kJ.mol^{-1}), ils ont pu obtenir les énergies de liaison entre l'atome de lithium et la structure hôte, qui sont respectivement de 2,22 eV, 2,91 eV et 3,82 eV. Ils en ont conclu que les composés d'insertion ayant un potentiel plus grand que 3,9 V vs Li^+/Li sont stables thermodynamiquement vis-à-vis de la formation des produits considérés.

Cependant, expérimentalement, un grand nombre de matériaux d'insertion avec un potentiel inférieur à 3,9 V vs Li^+/Li sont stables à l'air. Cette première approche très simple ne permet pas de définir une règle générale concernant la sélection des matériaux d'insertion pour une batterie Li-ion aqueuse.

McKinnon et Haering^[16] utilisent quant à eux les principes de la thermodynamique pour essayer d'établir une règle plus générale. L'expression du potentiel chimique du matériau d'insertion contenant du lithium (Li_zH), $\mu_{\text{Li}}^{\text{int}}$ est défini par :

$$\mu_{\text{Li}}^{\text{int}}(z) = \frac{1}{N_a} \frac{\partial G_{\text{Li}_z\text{H}}^0}{\partial z}$$

Équation 3

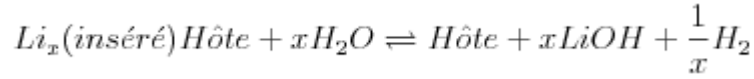
avec $G_{\text{Li}_z\text{H}}^0$ l'énergie libre de Gibbs pour une mole de Li_zH à l'état standard (solide) et N_a le nombre d'Avogadro. Après intégration de cette expression, une relation reliant le potentiel de l'électrode au potentiel chimique est obtenue :

$$V(z) = -\frac{1}{e} (\mu_{\text{Li}}^{\text{int}}(z) - \mu_{\text{Li}}^0)$$

Équation 4

avec μ_{Li}^0 le potentiel chimique du lithium métal donné par la formule $\mu_{Li}^0 = (\frac{\partial G_{Li}^0}{\partial N})_{T,P}$ et e la charge de l'électron.

Une fois cette équation établie, ils s'intéressent à la stabilité du matériau Li_zH lorsqu'il se trouve en présence d'eau selon le schéma réactionnel suivant :



Réaction chimique 10

En appliquant le principe d'équilibre thermodynamique des potentiels chimiques (Équation 5)

$$\mu_{Li}^{int}(z) + \mu_{H_2O}^0 = \mu_{OH^-} + \mu_{Li^+} + \frac{1}{2}\mu_{H_2}^0$$

Équation 5

deux équations sont obtenues après transformation de l'équation 5 :

la première donnant le potentiel en fonction du pH :

$$V(z) = 3,885 - 0,118pH$$

Équation 6

cette équation permet de déterminer pour un pH donné, le potentiel à partir duquel il n'y aura pas de réactivité entre le matériau et l'eau.

la deuxième donnant le potentiel en fonction de la concentration en ions lithium dans la solution lorsque l'on est à l'équilibre dans une solution de LiOH (avec l'approximation $[Li^+] = [OH^-]$) :

$$V(z) = 2,23 - 2kT \ln[Li^+]$$

Équation 7

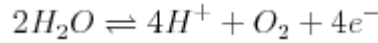
avec k la constante de Boltzmann ($1,4 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), T la température en degrés Kelvin.

Si $V(z) > 2,23 - 2kT \ln[Li^+]$ le lithium ne se désinsérera pas spontanément du matériau d'électrode en présence d'eau et donc le matériau actif Li_zH sera stable.

En conclusion, pour qu'un matériau d'insertion du lithium soit stable thermodynamiquement dans l'eau, le pH et la concentration en ion lithium doivent être soigneusement choisis.

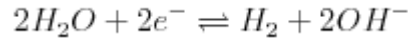
Cette étude a permis d'envisager un grand nombre de matériaux actifs pour des applications en électrolyte aqueux. Cependant, vérifier la stabilité chimique des matériaux actifs vis-à-vis de l'électrolyte est une chose, mais il faut aussi s'assurer de la stabilité électrochimique de l'électrolyte vis-à-vis des matériaux d'électrode.

L'eau est connue pour avoir une fenêtre de stabilité large de 1,23 V et dont les bornes sont fonction du pH. Les deux couples redox de l'eau sont :



Réaction chimique 11

dont le potentiel standard vaut $E_{O_2/H_2O}^0 = 1,23 \text{ V vs ENH} = 4,28 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$.



Réaction chimique 12

dont le potentiel standard vaut $E_{H_2O/H_2}^0 = 0 \text{ V vs ENH} = 3,045 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$.

Avec l'équation de Nernst (Equation 8), il est possible de calculer le potentiel d'équilibre E de chacun de ces couples redox par rapport au potentiel standard :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{ox}}{a_{red}}\right)$$

Équation 8

avec R la constante des gaz parfaits, T la température en Kelvin, a l'activité chimique de l'espèce considérée, F la constante de Faraday et n le nombre d'électrons échangés. Ceci donne pour la réaction du couple O_2/H_2O , un potentiel d'équilibre fonction du pH $E_{O_2/H_2O}^0 = 1,23 - 0,06pH$ (en V vs ENH). Pour la réaction H_2O/H_2 , le potentiel d'équilibre vaut $E_{H_2O/H_2}^0 = -0,06pH$ (en V vs ENH).

Entre ces deux droites, l'eau ne se décompose pas. Lorsqu'un matériau actif est sélectionné, il faut que son potentiel de fonctionnement (ie le potentiel pour lequel il insère ou désinsère le lithium) le place dans cette fenêtre de stabilité sinon l'eau se décomposera. Les matériaux actifs potentiels sont ainsi à positionner sur le diagramme potentiel/pH comme sur la Figure 9.

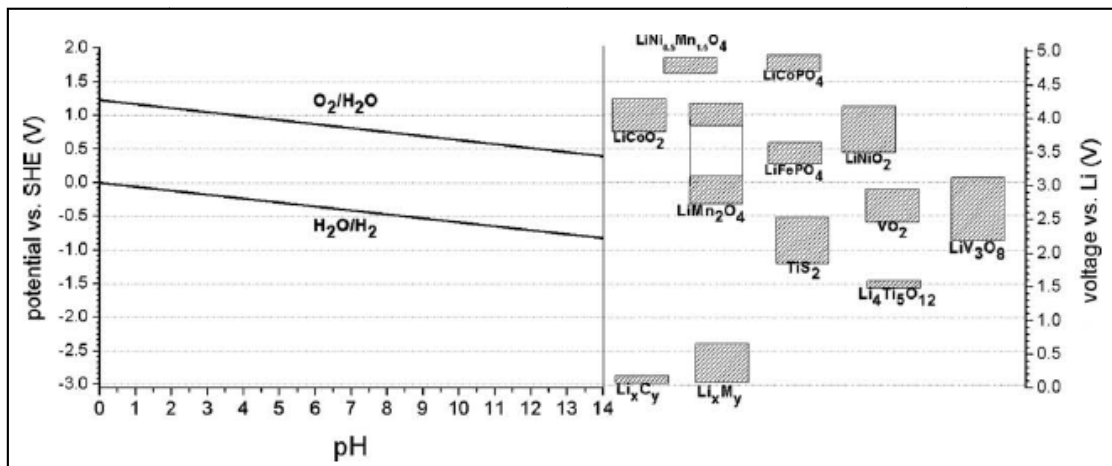


Figure 9 : Fenêtre de stabilité de l'eau et potentiels de fonctionnement de quelques matériaux d'insertion de batterie Li-ion ^[17].

Cependant, les réactions d'électrolyse de l'eau à la surface des matériaux actifs peuvent présenter d'importantes surtensions, du fait de phénomènes d'adsorption/désorption dans le

mécanisme de réduction de l'eau. Ceci peut contribuer à élargir significativement cette fenêtre de stabilité de l'électrolyte et d'utiliser des matériaux se trouvant à la frontière. Nous pouvons à titre d'exemple citer le système Plomb-Acide déjà largement répandu, dont la tension en circuit ouvert de 2,0 V est largement supérieure aux 1,23 V de stabilité de l'eau.

Les travaux de l'équipe de Dahn ont ainsi montré la faisabilité d'un accumulateur Li-Ion aqueux. Par la suite, d'autres études se sont intéressées à l'aspect cinétique des réactions aux électrodes. Un électrolyte aqueux a généralement une conductivité ionique bien supérieure à celle d'un électrolyte organique, du fait de la faible viscosité et de la forte constante diélectrique de l'eau. Ceci permet de favoriser le transport des ions lithium, d'éviter les phénomènes de polarisation aux électrodes liées à la formation d'un gradient de concentration en ions à l'interface et réduit la résistance interne de la cellule. Mais comment cela influence-t-il les cinétiques d'insertion et de désinsertion des ions lithium ?

II. 1. 4. Cinétique d'insertion des ions lithium en milieu aqueux.

Lee et Pyun ^[18] proposent un modèle cinétique pour l'insertion/désinsertion des ions lithium en milieu aqueux. Les expériences menées montrent que seuls deux phénomènes sont limitants : la diffusion des ions lithium dans le matériau hôte et les réactions liées à la réactivité de l'eau à l'interface électrode/électrolyte. Des mesures d'impédance ont été effectuées sur deux électrodes identiques l'une dans un électrolyte organique et l'autre dans un électrolyte aqueux.

La réponse en impédance, d'une électrode en milieu organique est composée de deux demi-cercles suivis, aux basses fréquences, par une réponse de type Impédance de diffusion (phénomène de diffusion semi-infinie restreinte). Le premier demi-cercle est généralement associé, dans la littérature, à la formation d'un film passivant à la surface de l'électrode, conséquence de la réactivité entre l'électrolyte et le matériau actif ^[19-21]. Le deuxième demi-cercle est caractéristique des phénomènes de transfert de charge ^[20, 21].

Pour l'électrode en milieu aqueux, un seul demi-cercle est observable en série avec la résistance de l'électrolyte. Ce demi-cercle dépendant de l'état de charge de l'accumulateur, a été associé au transfert de charge. La résistance associée au transfert est beaucoup plus faible qu'en milieu organique. L'absence d'un demi-cercle caractéristique d'un film passivant à la surface de l'électrode, semble indiquer que celui-ci n'existe pas ou du moins est très peu résistif. Le milieu aqueux permet de minimiser les différentes résistances du système,

résistance de l'électrolyte, du film passif et du transfert de charge, ce qui permet d'obtenir de bonnes performances à fort régime de charge/décharge.

Par ailleurs, Nakayama *et al.* ^[22] ont quant à eux calculé les énergies d'activation des réactions de transfert des ions lithiums pour une électrode mince de LiMn_2O_4 dans un électrolyte aqueux. Pour cela, ils ont mesuré les résistances dues aux phénomènes de transfert de charge; ils ont utilisé la formule suivante :

$$\frac{T}{R_{tc}} = Ae^{(\frac{E_a}{RT})}$$

Équation 9

avec E_a l'énergie d'activation, T la température en Kelvin, R la constante des gaz parfaits, R_{tc} la résistance liée au transfert de charge et A le facteur pré-exponentiel.

Pour une électrode en milieu organique, la résistance de transfert de charge mesurée était de 4000Ω à température ambiante avec une énergie d'activation $E_a = 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Pour un même taux d'insertion, en milieu aqueux, la résistance est seulement de 20Ω à température ambiante, avec une énergie d'activation $E_a = 24 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Les énergies d'activation ainsi que les valeurs des résistances de transfert de charge indiquent des réactions de transfert de charge facilitées en milieux aqueux en accord avec les résultats de Lee *et al.* ^[18]. Ils expliquent cette différence d'énergie d'activation par le fait que les énergies de solvation Li^+ / molécules de solvant sont plus importantes que celles Li^+ /molécules d'eau. En effet, l'enthalpie de solvation du cation lithium par les molécules d'eau vaut $-142 \pm 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ^[23] alors que l'enthalpie de solvation de l'ion lithium par des molécules de PC (Carbonate de Propylène) vaut $-217,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ^[24] ou $-235,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour une solvation par des molécules de diméthylsulfoxyde.

En conclusion, l'utilisation d'un électrolyte aqueux plutôt qu'un électrolyte organique :

- facilite le transport des ions au sein de l'électrolyte du fait d'une conductivité ionique au moins 10 fois supérieure pour un électrolyte aqueux par rapport à un électrolyte organique.
- accélère les cinétiques d'insertion des ions lithium dans la structure du matériau actif grâce à une désolvation plus facile du cation lithium en milieu aqueux.

II. 2. Application des matériaux d'électrodes Li-ion en milieu aqueux.

Les résultats du système de Li *et al.*^[12, 14] ont montré qu'un système Li-ion pouvait fonctionner en milieu aqueux. Cependant les performances de cet accumulateur sont loin d'être égales à celles des accumulateurs commercialisés actuellement. Certes la tension de 1,5 V est supérieure à celle des systèmes à base de nickel et la densité d'énergie attendue est elle du même ordre de grandeur (55 Wh.kg⁻¹ pour Li-ion aqueux, 30 Wh.kg⁻¹ pour Pb-acide et 50 Wh.kg⁻¹ pour NiCd^[14]), mais la tenue en cyclage de cet accumulateur est bien trop faible. D'après Li *et al.* ce défaut pourrait être imputable à des modifications progressives de la structure du composé d'insertion LiMn₂O₄ entravant la mobilité du lithium^[14].

Nous rappelons ici que les principales structures d'insertion sont : les structures lamellaires, les spinelles, les olivines et les NASICON.

Les composés les plus pertinents reportés dans la littérature vont être présentés en deux groupes : ceux pouvant servir de matériau pour l'électrode positive et ceux pouvant servir de matériau pour l'électrode négative. En les plaçant sur le diagramme de stabilité thermodynamique de l'eau (Figure 10), nous trouvons logiquement dans la partie haute du graphique un groupe correspondant aux matériaux usuellement employés comme électrode positive Li-ion et dans la partie basse, en dessous de 3,5 V vs Li⁺/Li, un second groupe qui peut servir de matériau pour l'électrode négative.

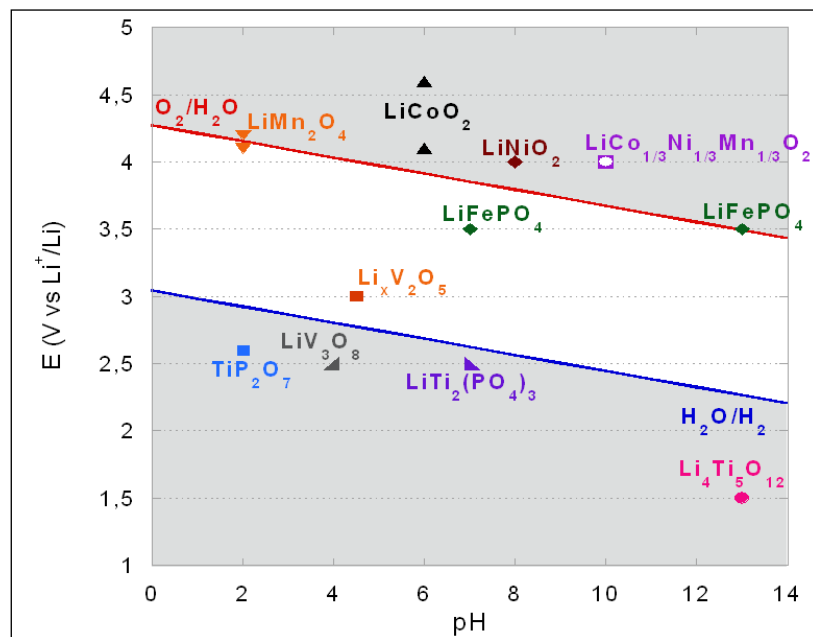


Figure 10 : Diagramme de stabilité thermodynamique de l'eau et positionnement en potentiel de certains composés d'insertion du lithium.

II. 2. 1. Les principaux matériaux d'électrode positive.

II. 2. 1. 1) LiMn₂O₄.

Ce matériau d'électrode est un spinelle, sa structure est cubique face centrée appartenant au groupe d'espace $Fd3m$ avec pour paramètre de maille $a = 8,247 \text{ \AA}$. Les atomes de lithium occupent les sites tétraonaux 8a, les atomes de manganèse les sites octaédraux 16d et les atomes d'oxygène les sites 32e (Figure 11).

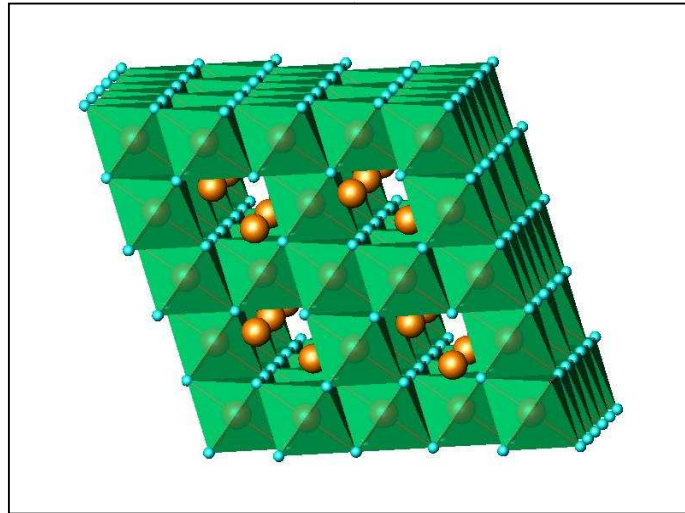


Figure 11 : Structure cristallographique de LiMn₂O₄.

Ce matériau est peu cher, non toxique, facile à produire par rapport à d'autres matériaux tels que LiCoO₂ ou LiNiO₂ ^[25]. Cette structure spinelle permet aux ions lithium de s'insérer et se désinsérer de la matrice avec un minimum d'expansion volumique grâce aux tunnels en 3D que forment la structure hôte ^[26]. Cette structure facilite le transport des ions lithium ce qui est favorable pour la concurrence H^+/Li^+ ^[27].

Lors de la charge/décharge, l'équation de la réaction de LiMn₂O₄ est la suivante :



Réaction chimique 13

Cependant, lorsque les ions lithium s'insèrent ou se désinsèrent de ce matériau, cela se fait en deux étapes, à cause d'un changement de phase ^[18], ce qui se traduit sur un voltamogramme (Figure 12) par deux couples de pics. Le premier couple redox (potentiel le plus faible à 3,9V vs Li^+/Li) correspond à l'insertion/désinsertion des ions lithium conduisant à la formule suivante : $0 \leq x \leq 0,5$ dans $Li_xMn_2O_4$. Le second correspond à l'obtention du matériau de formule suivante : $0,5 \leq x \leq 1$ dans $Li_xMn_2O_4$ ^[28] qui conduit à un changement de structure cristalline, de cubique à tétragonale, du fait de l'effet Jahn-Teller ^[29].

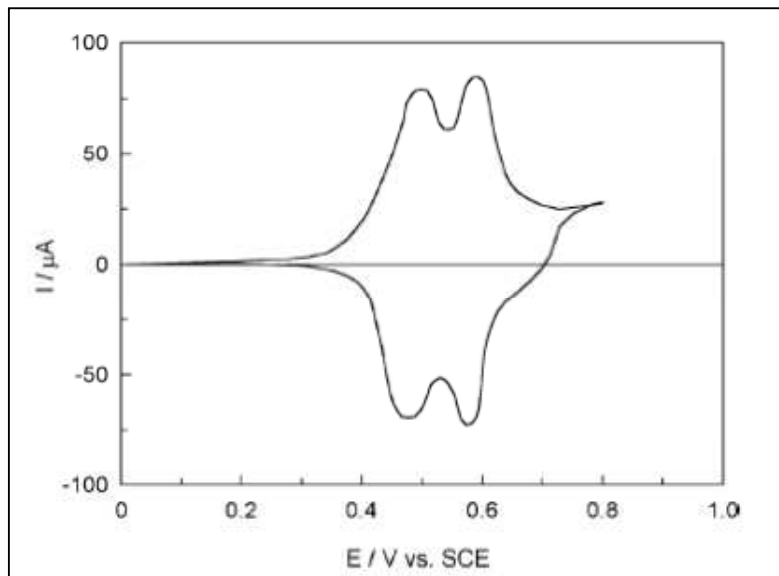


Figure 12 : Voltamogramme d'une électrode à base de LiMn_2O_4 en solution aqueuse (vitesse de balayage $0,5\text{mV.s}^{-1}$)^[28].

Le potentiel redox moyen de ce matériau est $4,1\text{V vs Li}^+/\text{Li}$. Sa capacité théorique est de 148mAh.g^{-1} mais en pratique, en Li-ion organique, la capacité mesurée est de 120mAh.g^{-1} soit 80% de cette valeur^[30]. En électrolyte aqueux, sans traitement particulier, les performances obtenues sont autour de $80\text{-}90\text{mAh.g}^{-1}$ ^[29] et sur 100 cycles il y a une perte de capacité d'environ 10%^[28]. Des études ont été menées afin de savoir si ces performances pouvaient-être améliorées en modulant la nature de l'électrolyte aqueux^[25]. Les résultats ont montré qu'utiliser un sel de nitrate de lithium (LiNO_3) à une concentration de 5M plutôt qu'un sel de sulfate de lithium (Li_2SO_4) permettait une insertion /désinsertion des ions lithium plus facile et donc permettait d'augmenter les performances : augmentation de la capacité spécifique, meilleure cyclabilité avec encore 70% de la capacité initiale après 600 cycles dans un électrolyte avec LiNO_3 (5M) (soit en moyenne une perte de 5% de la capacité initiale tous les 100 cycles).

Ce matériau d'électrode ne se dégrade pas au contact de l'eau, cependant Wang *et al.* ont étudié la stabilité de ce matériau en fonction du pH^[31]. Ils ont montré que le pH optimal pour faire fonctionner LiMn_2O_4 se trouvait entre 7 et 11. Pour un pH plus élevé, la décomposition de l'eau intervient et empêche le matériau de fonctionner correctement.

Afin d'améliorer ce matériau actif prometteur, les recherches se sont orientées sur la taille des particules. En effet il est établi de longue date que la taille des particules de matériau actif a un rôle important dans les performances aux forts courants des accumulateurs^[32]. L'équipe de Tian *et al.* a élaboré des particules de LiMn_2O_4 nanométriques comprises entre 20 nm et 50 nm. Les résultats obtenus avec ce matériau sont une meilleure tenue en cyclage et

une capacité légèrement augmentée : 105 mAh.g^{-1} initialement et une capacité pratique d'environ 70 % de la capacité initiale après 1500 cycles ^[25].

Tang *et al.*, en 2011, ont élaboré des particules de LiMn_2O_4 organisées sous forme de chaînes de perles de particules de diamètre environ 100 nm. Suite à des études en diffraction des rayons X, ils ont pu montrer que les particules ne subissaient pas de changements structuraux irréversibles. Les gains en performances observés l'ont été au niveau des courants de charge admissibles pour une électrode de batterie Li-ion chargée à $2,8 \text{ mg}_{\text{MA}}/\text{cm}^2$: pour un régime à 500 mAh.g^{-1} (soit 4,5C), sur 200 cycles, l'accumulateur fournit 100 mAh.g^{-1} et pour un régime à $10.000 \text{ mAh.g}^{-1}$ (soit 91C), l'accumulateur fournit toujours 95 mAh.g^{-1} ^[33].

Li *et al.*, se sont eux orientés vers l'élaboration de nanotubes de LiMn_2O_4 au début des années 2000. Les nanotubes de LiMn_2O_4 permettent d'appliquer des régimes très importants car la distance sur laquelle les ions lithium doivent diffuser, à l'intérieur du matériau, est fortement diminuée. Ainsi ils obtiennent pour un régime de 109C une capacité de 90 mAh.g^{-1} ^[34].

Par la suite, en 2009, l'équipe de Chen *et al.* ^[29] s'est orientée vers la synthèse de LiMn_2O_4 dans laquelle des nanotubes de carbone (NTC) sont ajoutés. Les nanotubes de carbone permettent d'augmenter la conductivité électronique du matériau global $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{NTC}$. En effet la conductivité électronique de LiMn_2O_4 passe de $3,86 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à $1,08 \cdot 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ pour $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{NTC}$ (pour des NTC seuls, selon l'axe des nanotubes la conductivité électronique est comprise entre $1 \cdot 10^2$ et $4 \cdot 10^2 \text{ S.cm}^{-1}$, perpendiculairement à l'axe la conductivité électronique est beaucoup plus faible, comprise entre 5 et 25 S.cm^{-1}) ^[35]. Les performances obtenues pour une telle électrode sont de 117 mAh.g^{-1} avec en cyclage, sur 1000 cycles, une perte de capacité de seulement 4 % ^[29] (Figure 13).

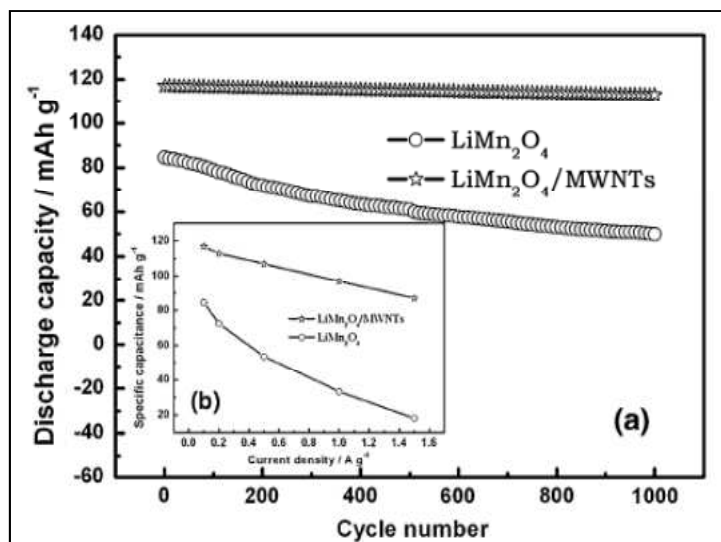


Figure 13 : Performances en cyclage de LiMn_2O_4 et $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{NTC}$ à un régime de $0,1 \text{ A.g}^{-1}$ dans Li_2SO_4 (1M) ^[29].

II. 2. 1. 2) LiCoO₂

Ce matériau a une structure lamellaire, la maille cristalline est rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}m$) avec pour paramètres de maille $a = 2,816 \text{ \AA}$ et $c = 14,051 \text{ \AA}$. La maille est formée par un empilement ABC d'atomes d'oxygène avec en alternance des couches d'ions lithium et cobalt occupant des sites interstitiels octaédriques ^[36]. Cette structure permet aux ions lithium de s'insérer facilement dans la matrice (Figure 14).

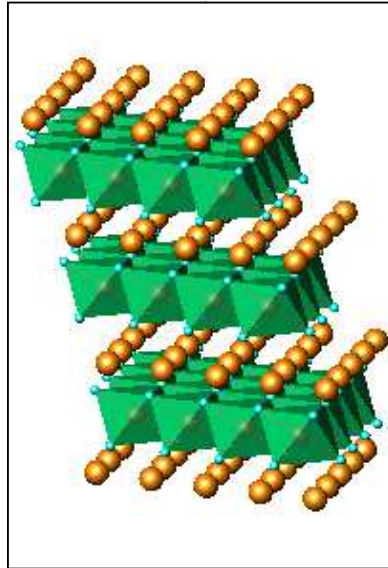


Figure 14 : Structure cristallographique de LiCoO₂.

Lors de la charge/décharge, l'équation de la réaction de LiCoO₂ est la suivante :



Réaction chimique 14

Avec $0 \leq x \leq 0,5$ (au-delà de $x = 0,5$, la réaction devient légèrement irréversible en raison d'une trop forte délithiation déstabilisant la structure lamellaire)

Lorsque l'on observe le voltamogramme obtenu pour ce composé d'insertion (Figure 15), il est possible de constater la présence de 3 paires de pics. La première série de pics (à $E = 0,87/0,71 \text{ V vs ECS}$ (Electrode Saturée en Calomel $E = 0,248 \text{ V vs ENH}$)) bien définie est observée pour l'insertion du lithium pour des valeurs de x comprises entre 0,06 et 0,25, les deux autres phénomènes électrochimiques (à $E = 0,95/0,90 \text{ V vs ECS}$ et $1,06/1,01 \text{ V vs ECS}$) proviennent de la distorsion de la maille qu'entraîne l'insertion et la désinsertion des ions lithium ^[37]. Cette expansion volumique, lors de l'insertion du cation lithium, l'équipe de Ruffo l'a suivie par DRX en 2009. Ils ont mesuré l'expansion du paramètre c , passant de $15,3 \text{ \AA}$ à $15,8 \text{ \AA}$ pour revenir à $15,3 \text{ \AA}$ ^[17] pour x allant de 0 à 0,5.

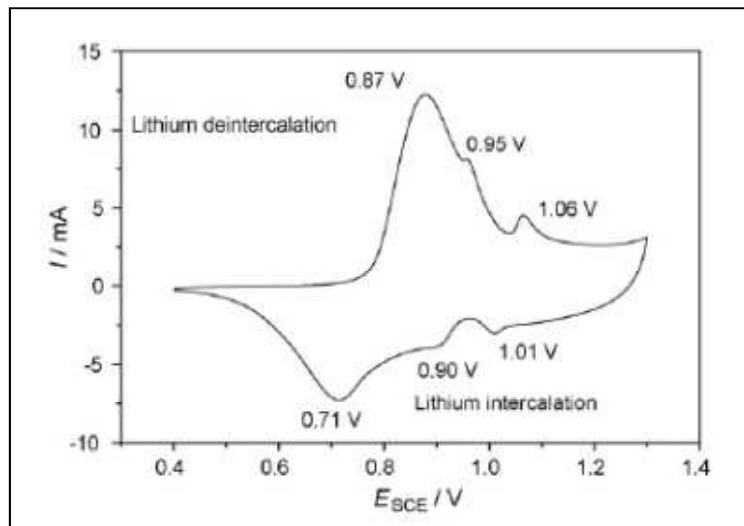


Figure 15 : Voltamogramme de LiCoO_2 dans une solution de Li_2SO_4 saturée à $v = 0,6 \text{ mV.s}^{-1}$ [37].

Le potentiel moyen de fonctionnement de ce matériau est de $1,075 \text{ V vs ECS}$ (soit $3,87 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$). Or comme le potentiel d'oxydation de l'eau sur ce matériau se trouve à $1,8 \text{ V vs ECS}$ pour $\text{pH} = 7$ (soit $4,6 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$), ce matériau actif est considéré comme stable dans l'eau [38] et peut donc être envisagé comme matériau d'électrode positive tout comme LiMn_2O_4 . De plus il présente une bonne tenue en cyclage grâce à un plateau en tension quasiment horizontal [39]. La capacité théorique de ce matériau d'insertion est de 140 mAh.g^{-1} pour un échange de 0,5 électron par lithium. En cellule Li-ion aqueuse, la capacité pratique est de l'ordre de 120 mAh.g^{-1} .

Lorsque ce matériau est synthétisé, il se présente fréquemment sous forme de particules sphériques dont le diamètre est compris entre 1 et $3 \mu\text{m}$. Les performances en milieu aqueux de ce matériau sont quasi identiques à celles obtenues en milieu organique. La grande différence se situe au niveau des régimes de charge. Dans ces conditions, une électrode de LiCoO_2 dans LiNO_3 (5M) peut être chargée en 3 min et avoir une capacité de 90 mAh.g^{-1} [39]. Ruffo *et al.* estiment qu'un tel accumulateur perd environ 5 mAh.g^{-1} tous les 100 cycles.

Cependant ce matériau présente l'inconvénient d'insérer les H^+ conduisant à un composé $\text{Li}_{1-x-y}\text{H}_y\text{CoO}_2$ [40]. Ce matériau n'est pas stable en milieu acide, il se délithie et s'hydrolyse. Wang *et al.* ont étudié sa stabilité en fonction du pH et ont démontré que le matériau fonctionne de façon optimale sans dégradation pour un pH basique compris entre 11 et 13. Pour $\text{pH} > 13$, l'oxydation de l'eau intervient et empêche le matériau de fonctionner [31].

Récemment, Tang *et al.* se sont intéressés à la synthèse de particules de LiCoO_2 de taille submicronique (environ 100 nm). Ils ont pu obtenir des résultats prometteurs (charge en matériau actif : $3 \text{ mg}_{\text{MA}}.\text{cm}^{-2}$) [41] :

- pour un régime 7C, une capacité de 143 mAh.g⁻¹.
- pour un régime de 35C, une capacité de 135 mAh.g⁻¹.
- pour un régime de 70C, une capacité de 133 mAh.g⁻¹.

Ce matériau est donc très intéressant pour des applications de puissance.

II. 2. 1. 3) LiNiO₂.

Ce matériau d'électrode présente une structure lamellaire identique à LiCoO₂. Les atomes de cobalt sont remplacés par des atomes de nickel. Ce matériau a un potentiel de fonctionnement situé à 4 V vs Li⁺/Li.

Ce matériau est très prometteur lorsqu'il est utilisé en milieu organique face à une électrode en carbone ^[42]. Cependant lorsqu'il est utilisé en milieu aqueux, il n'insère pas les ions lithium dans sa structure. Ce matériau est donc écarté comme électrode pour accumulateur lithium-ion aqueux.

II. 2. 1. 4) LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂.

Ce matériau possède une structure lamellaire identique à celle de LiCoO₂ sauf que les couches interstitielles sont composées d'un mélange d'atomes de nickel, cobalt, lithium et manganèse. Le potentiel de fonctionnement de ce matériau se situe vers 4 V vs Li⁺/Li et sa capacité pratique est de 142 mAh.g⁻¹ ^[43, 44] et même de 180 mAh.g⁻¹ pour des grades commerciaux vendus en 2011.

Ce matériau est instable en milieu aqueux pour un pH inférieur à 11. Wang *et al.* ^[31] ont montré que ce matériau est stable pour un pH = 13, cependant il est impossible de le faire fonctionner parfaitement car sur la fin du pic de désinsertion du lithium, la décomposition de l'eau intervient. Ils préfèrent donc l'utiliser dans une solution de Li₂SO₄ (2M) dont le pH a été ajusté à 11. Dans ces conditions, le matériau présente une meilleure tenue en cyclage mais ne supporte pas les forts régimes. De plus, ce matériau, tout comme LiCoO₂, présente une perte de capacité au fur et à mesure de son utilisation, Wang *et al.* pensent que cela provient de l'insertion d'ions H⁺ concurrençant l'insertion du lithium ^[31].

II. 2. 1. 5) LiFePO₄.

Ce matériau possède une structure olivine appartenant au groupe d'espace *Pnma*. Cette structure est constituée de tétraèdres isolés PO₄³⁻ liés par des cations de Fe²⁺ en coordinence 6 (FeO₆). Chaque octaèdre FeO₆ a en commun des coins avec ceux des couches du plan *bc*. Ces couches sont reliées entre elles par des tétraèdres PO₄³⁻. Les ions lithium s'insèrent dans les

espaces laissés vacants par les tétraèdres PO_4^{3-} et sont bloqués par les couches Fe-O (Figure 16) ^[45].

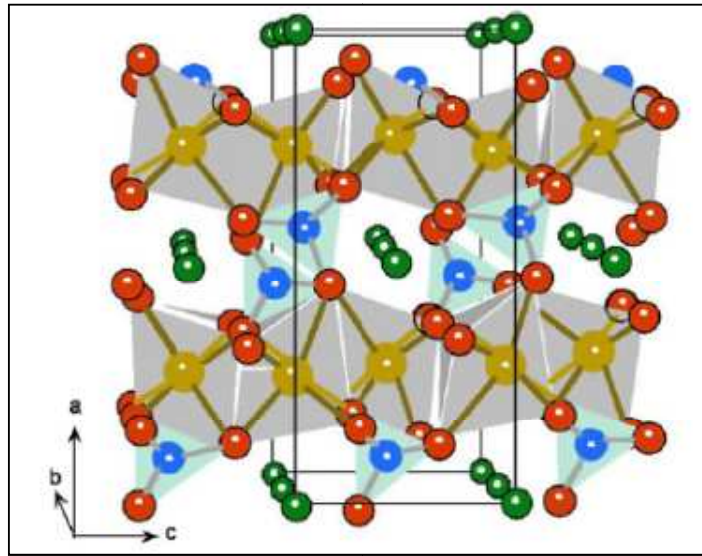
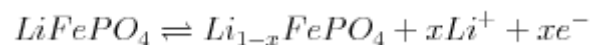


Figure 16 : Représentation de la structure olivine du LiFePO_4 , en vert les atomes de lithium, en rouge les atomes d'oxygène, en jaune les atomes de fer et en bleu les atomes de phosphate ^[45].

Cette structure présente des « tunnels » qui permettent aux ions lithium de s'insérer facilement dans la matrice du matériau. Les paramètres de maille sont $a = 10,32 \text{ \AA}$, $b = 6,007 \text{ \AA}$ et $c = 4,695 \text{ \AA}$.

Lors de la charge/décharge, l'équation de la réaction d'insertion/désinsertion de LiFePO_4 est la suivante ^[46] :



Réaction chimique 15

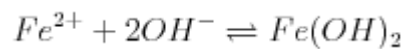
La capacité théorique de ce matériau est de 170 mAh.g^{-1} , correspondant à l'échange d'un ion Lithium par mole de LiFePO_4 . Il s'agit d'un matériau actif biphasique et la courbe de potentiel du couple $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ présente ainsi un plateau correspondant à l'équilibre entre les 2 phases. Ce matériau étant peu conducteur électronique, de nombreuses études ont été menées afin d'augmenter les performances et au jour d'aujourd'hui, ce composé fonctionne en pratique à plus de 160 mAh.g^{-1} sans aucun souci (données fournies par l'entreprise Phostech). Ce matériau actif non toxique et peu cher à produire intéresse donc un grand nombre de chercheurs et d'industriels.

Certains se sont penchés sur son utilisation en milieu aqueux. Tout comme LiMn_2O_4 , LiFePO_4 n'insère pas les cations H^+ , Choi *et al* expliquent que ceci proviendrait du fait que les couples redox mis en jeu dans ces matériaux actifs ($\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ pour LiFePO_4 et $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$ pour LiMn_2O_4) sont très stables électrochimiquement ^[47]. En milieu aqueux, ce matériau peut

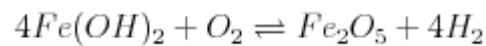
être utilisé à très haut régime ^[48] dans Li₂SO₄ aqueux (1M) à 10C la capacité est de 120 mAh.g⁻¹ et à 100C elle est toujours supérieure à 50 mAh.g⁻¹.

Ceci peut s'expliquer par la différence du coefficient de diffusion apparent des ions lithium, pour une électrode en milieu aqueux, un coefficient de diffusion de $2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ est mesuré à partir de l'évolution du potentiel de pic en fonction de la vitesse de balayage, alors qu'il est de $4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour une électrode en milieu organique ^[48]. La diffusion dans le matériau hôte ne dépendant pas de la nature de l'électrolyte, cette cinétique plus rapide a été associée à un transfert de charge plus rapide en milieu aqueux. La résistance de transfert de charge en milieu organique est de 150 Ω alors qu'elle n'est que de 5 Ω en milieu aqueux, pour une électrode avec un même taux d'insertion du lithium. Les auteurs pensent que cela provient de la dé-solvatation des ions lithium qui est plus difficile en milieu organique qu'en milieu aqueux.

Mais ce matériau, qui montre de si bonnes performances en milieu aqueux neutre, ne supporte pas les pH alcalins. Le pH de l'électrolyte doit être inférieur à 8 pour éviter la dissolution de LiFePO₄ ^[49]. He *et al.* ^[50] expliquent qu'en milieu alcalin, les ions OH⁻ peuvent réagir avec l'élément fer contenu dans LiFePO₄ selon les réactions suivantes :



Réaction chimique 16



Réaction chimique 17

Ils montrent par la suite que cette dissolution du matériau actif dans l'électrolyte peut être empêchée en enrobant de carbone les particules de LiFePO₄. Cette méthode présente l'avantage de préserver le matériau des réactions parasites avec l'électrolyte et augmente par la même occasion sa conductivité électronique trop faible ^[48, 50].

II. 2. 2. Les principaux matériaux d'électrode négative.

II. 2. 2. 1) LiV₃O₈.

Ce matériau d'électrode possède une structure de type lamellaire. La structure cristalline consiste en un octaèdre formé par VO₆ et une bipyramide trigonale formée par VO₅ qui se partage un coin de l'octaèdre. Les cations lithium s'intercalent entre des couches bien définies (Figure 17) ^[51]. Les paramètres de maille sont $a = 6,693 \text{ \AA}$, $b = 3,595 \text{ \AA}$ et $c = 11,333 \text{ \AA}$ ^[52].

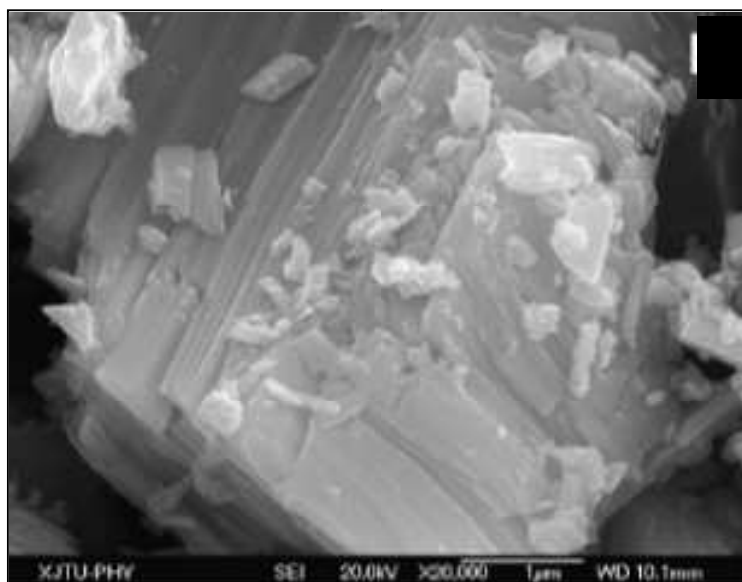
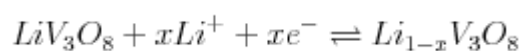


Figure 17 : Photo MEB de LiV_3O_8 [30].

L'intercalation/désintercalation des ions lithium dans ce matériau conduit à trois changements de phases observables en voltammétrie cyclique lorsque la vitesse de balayage n'est pas trop élevée (2 mV.s^{-1}). La réaction d'insertion/désinsertion des ions lithium dans LiV_3O_8 est la suivante :



Réaction chimique 18

Lorsque x est proche de 1,5~2 il y a un changement de phase, puis pour $x = 3,2$ un autre changement de phase se produit [53]. Il faut noter que la réduction de l'eau ne gêne pas le fonctionnement de l'électrode (Figure 18).

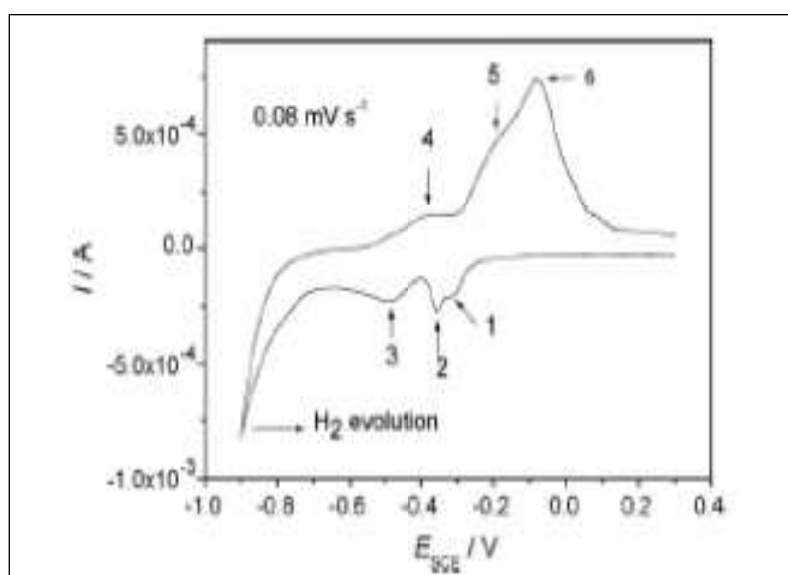


Figure 18 : Voltammétrie cyclique de LiV_3O_8 dans LiNO_3 saturé à $v = 0,08 \text{ mV.s}^{-1}$ [53].

Le potentiel de fonctionnement de ce matériau est vers 2,5 V vs Li^+/Li et sa capacité théorique est de 272 mAh.g^{-1} , ce qui en fait un bon matériau d'insertion pour une électrode négative en électrolyte aqueux, sachant qu'il a principalement été considéré comme un matériau actif positif pour les accumulateurs Li-Métal organique.

En milieu aqueux, la capacité de ce matériau est cependant très faible, autour de 45 mAh.g^{-1} [51]. De plus, lors du cyclage de cette électrode, sa capacité chute rapidement [44]. Caballero *et al.* [52] pensent que les changements structuraux qui interviennent lors de la charge/décharge de l'accumulateur induisent la dissolution du matériau en milieu aqueux.

Récemment (2011), Tian *et al.* [54] ont décidé de tester ce matériau d'électrode enrobé par un polymère conducteur : le polypyrrole. Ce polymère conducteur, améliore la conductivité électronique du matériau, crée un réseau conducteur électrique entre les particules ce qui conduit à améliorer la conductivité électronique du matériau composite ainsi que ses performances et sa tenue en cyclage. La capacité de ce matériau passe à $64,5 \text{ mAh.g}^{-1}$.

En parallèle (2011), Heli et son équipe [55] ont travaillé sur la taille des particules. Ils ont réussi à synthétiser des nanofeuillets de LiV_3O_8 (Figure 19). Ceci leur a permis dans leurs conditions d'augmenter la capacité du matériau de 45 mAh.g^{-1} à 63 mAh.g^{-1} et d'éviter des transitions de phase et donc limiter la dissolution du vanadium dans l'électrolyte.

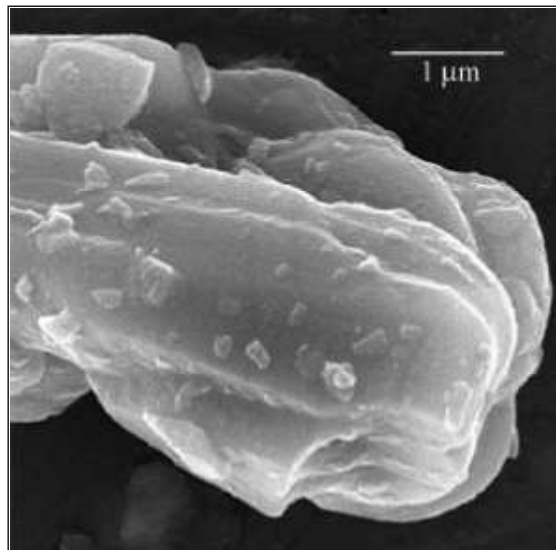


Figure 19 : Image MEB de nanofeuillets de LiV_3O_8 [55].

Ce matériau bien que prometteur reste assez difficile dans sa mise en œuvre en milieu aqueux.

II. 2. 2. 2) $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$.

Ce matériau appartient au système cristallin orthorhombique avec pour paramètres de maille $a = 11,48 \text{ Å}$, $b = 4,36 \text{ Å}$ et $c = 3,55 \text{ Å}$ [56] (Figure 20). La capacité théorique de ce matériau est de 295 mAh.g^{-1} et son potentiel de fonctionnement autour de 3 V vs Li^+/Li .

Comme pour le composé précédent, ce matériau a été initialement employé en tant que matériau de positive pour accumulateur organique utilisant une électrode négative en lithium métal.

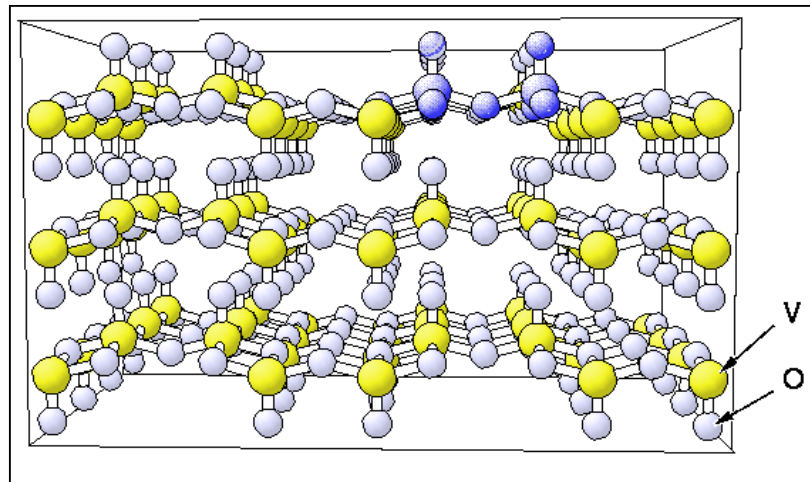


Figure 20 : Structure cristallologique de V_2O_5 .

Ce matériau, tout comme LiV_3O_8 , subit des changements structuraux ^[57] lors de l'insertion, désinsertion des ions lithium et ce quel que soit l'électrolyte. Wang *et al.* émettent l'hypothèse que le vanadium se dissout dans l'électrolyte tout comme dans LiV_3O_8 ^[43]. Ces deux raisons pourraient expliquer la très faible tenue en cyclage de ce matériau. Le matériau présente une capacité pratique de 40 mAh.g^{-1} pour un régime de 0,2 C, sur 20 cycles une perte de 15% de la capacité est mesurée et au bout de 40 cycles il ne reste plus que 8% de la capacité initiale ^[57].

Plusieurs axes de recherches ont été explorés afin d'essayer de résoudre ces problèmes de pertes en performances. Wang *et al.* ont encapsulé des particules de V_2O_5 avec du polypyrrole. Ils ont obtenu de meilleures performances en cyclage : au bout de 40 cycles il restait environ 86% de la capacité initiale ^[57].

Wang *et al.* ont enrobé le matériau avec de la polyaniline. Ils ont ainsi augmenté la capacité du matériau de 10 mAh.g^{-1} et les performances en cyclage ont montré qu'au bout de 40 cycles, 80% de la capacité initiale est préservée ^[43].

Stojkovic *et al.* ont synthétisé un xérogel de V_2O_5 . Un tel matériau présente en milieu aqueux une capacité de 69 mAh.g^{-1} et au bout de 100 cycles, ils ont mesuré une perte de capacité de 11% ^[58].

Tout comme LiV_3O_8 , ce matériau est très prometteur en terme de capacité mais au jour d'aujourd'hui son utilisation en temps que matériau d'électrode négative en milieu aqueux est freinée par notamment des problèmes de tenue en cyclage.

II. 2. 2. 3) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$.

Ce matériau d'insertion du lithium possède une structure type NASICON (acronyme correspondant à la solution solide $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3\text{-Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$). Le système cristallin de ce matériau est rhomboédrique (appartenant au groupe d'espace $R3c$) avec pour paramètres de maille : $a = 8,508 \text{ \AA}$ et $c = 20,833 \text{ \AA}$ ^[59]. (Figure 21).

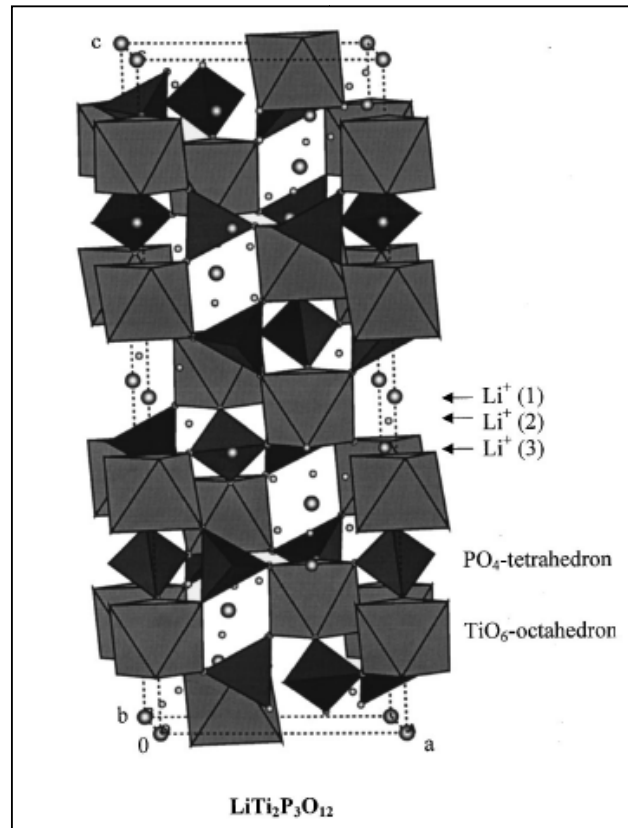
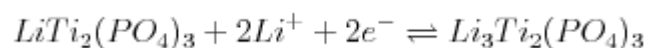


Figure 21 : Structure cristallographique de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ^[60].

Les particules synthétisées ont une taille entre 200 et 300 nm et présentent des macropores entre 100 et 400 nm ce qui permet au matériau une bonne activité électrochimique car l'électrolyte peut facilement parvenir jusqu'au cœur du matériau. Des mesures en BET donnent une surface spécifique pour ce matériau autour de $0,7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ^[59].

Lors de la charge/décharge du matériau, l'équation de la réaction de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ est la suivante :



Réaction chimique 19

La courbe de voltammétrie cyclique du matériau dans LiNO_3 (5M) indique que le potentiel de fonctionnement est de -0,4 V vs SHE soit 2,5 V vs Li^+/Li et montre qu'il n'y a pas de soucis de décomposition de l'eau vu qu'elle intervient pour un potentiel plus négatif (Figure 22). Ce

matériau est donc stable dans l'eau. Sa capacité théorique est de 139 mAh.g^{-1} [61]. Ces caractéristiques font de ce matériau un bon candidat pour électrode négative.

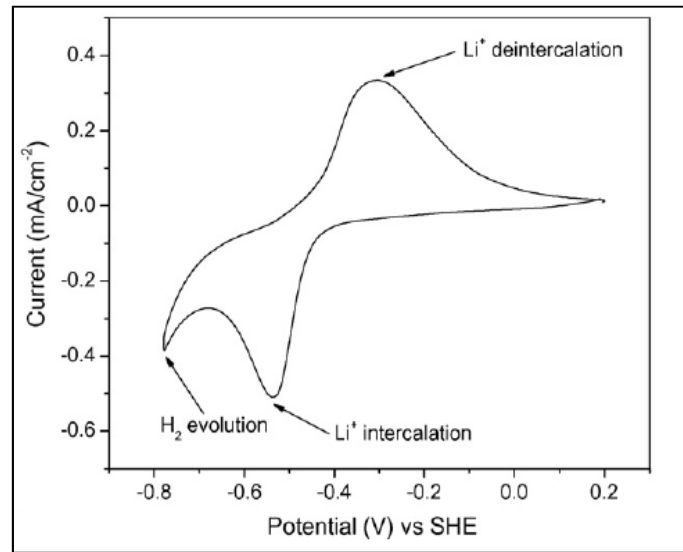


Figure 22 : Voltammétrie cyclique de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dans LiNO_3 (5M) à $v = 0,2 \text{ mV.s}^{-1}$ [62].

Malheureusement les travaux de Luo et Wang indiquent que ce matériau présente une mauvaise tenue en cyclage, provenant très certainement de la détérioration de l'électrode. Les particules de matériau se désolidariseraient les unes des autres, rompant ainsi le réseau conducteur électronique [59, 62]. Une voie de recherche proposée par l'équipe de Luo et déjà bien connue dans le cas du phosphate de fer lithié est de travailler sur l'enrobage par du carbone (ou « coating » de carbone) des particules de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ afin de les rendre plus conductrices, et éventuellement plus stables en cyclage en milieu aqueux. Ils ont ainsi monté un accumulateur $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Li}_2\text{SO}_4$ (2M)/ LiMn_2O_4 fournissant une capacité de 40 mAh.g^{-1} de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ qui après 200 cycles avait toujours 82% de sa capacité initiale [59].

En 2011, Wessells *et al.* [61, 63] ont repris les travaux de Luo et Wang, datant de 2007, et se sont intéressés à l'enrobage de carbone. Ils ont obtenu les performances suivantes dans l'électrolyte aqueux à base de Li_2SO_4 (2M) : une capacité initiale de 118 mAh.g^{-1} (138 mAh.g^{-1} en théorie) en milieu aqueux, après 30 cycles à régime C/5 ils n'observaient pas de perte notable en capacité et sur 100 cycles, l'électrode fournissait encore 89% de sa capacité initiale. Tout comme leurs prédécesseurs, ils ont conclu que la perte de capacité en cyclage provenait du fait que des particules de matériau se détachaient du réseau conducteur électronique au fur et à mesure du cyclage.

Ce matériau est très prometteur pour une utilisation en électrode négative pour les accumulateurs Li-ion aqueux car il possède un potentiel de fonctionnement relativement peu réducteur à 2,5 V vs Li^+/Li et une bonne capacité (138 mAh.g^{-1}). Cependant, les études sur ce

matériau en milieu aqueux sont assez récentes (2007) et des recherches doivent être menées afin d'éviter la dégradation des performances au cours des cycles.

II. 2. 2. 4) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

La structure de ce titanate est de type spinelle, il permet donc une diffusion en 3D des ions lithium au sein de sa maille (Figure 23).

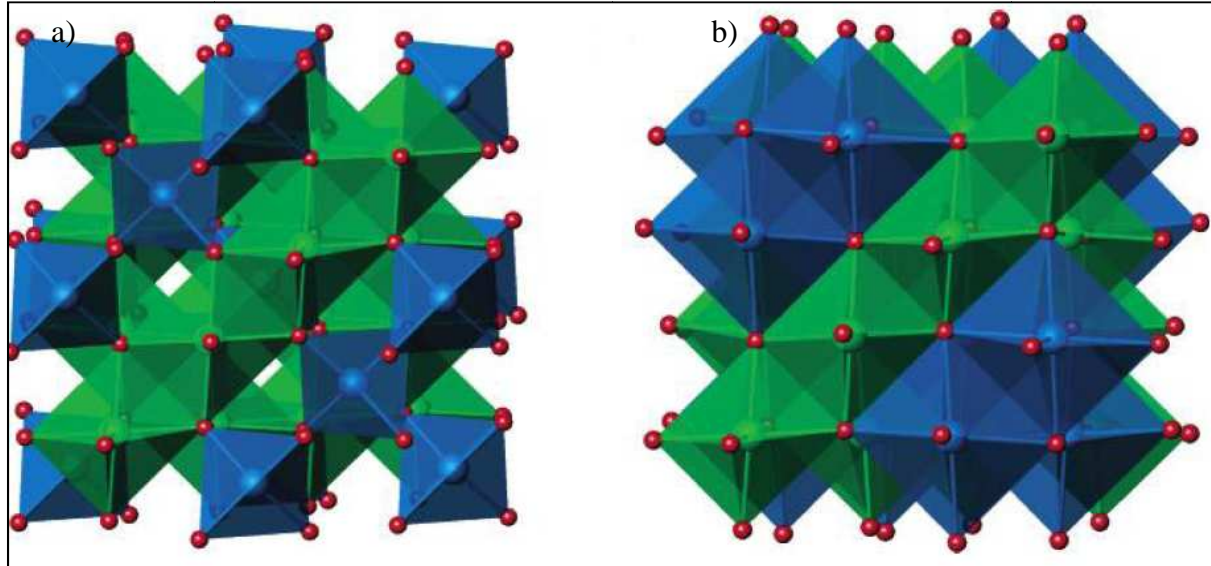
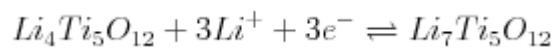


Figure 23 : a) Structure spinelle du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Les tétraèdres bleus représentent les atomes de lithium, les octaèdres verts les atomes désordonnés de lithium et titane. b) Structure de $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ avec en bleu les octaèdres formés par le lithium et en vert les octaèdres formés par le lithium et le titane désordonnés [64].

Lors de la charge/décharge, la réaction suivante se produit :



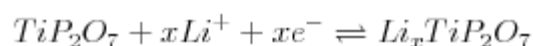
Réaction chimique 20

Le potentiel redox de ce matériau est de 1,55 V vs Li^+/Li et sa capacité est de 175 mAh.g^{-1} . Ce composé n'a été cité qu'une fois dans une application en milieu aqueux dans un brevet [65].

II. 2. 2. 5) TiP_2O_7 .

Ce composé d'insertion du lithium a une structure polyanionique de type pyrophosphate. Sous forme cristalline, sa maille est de type cubique (appartenant au groupe d'espace $Pa\bar{3}$) avec pour paramètre de maille $a = 23,626 \text{ \AA}$ [66-68].

Lors de la charge/décharge, l'équation de la réaction de TiP_2O_7 est la suivante ($x < 1$) :



Réaction chimique 21

La courbe de voltammétrie cyclique du matériau dans LiNO_3 (5M) indique que le potentiel de fonctionnement est de 2,6 V vs Li^+/Li (Figure 24). Cette valeur est significativement

supérieure au potentiel de réduction thermodynamique de l'eau (2,4 V vs Li^+/Li). Ce matériau est donc stable dans l'eau. Sa capacité théorique est de 121 mAh.g^{-1} [62].

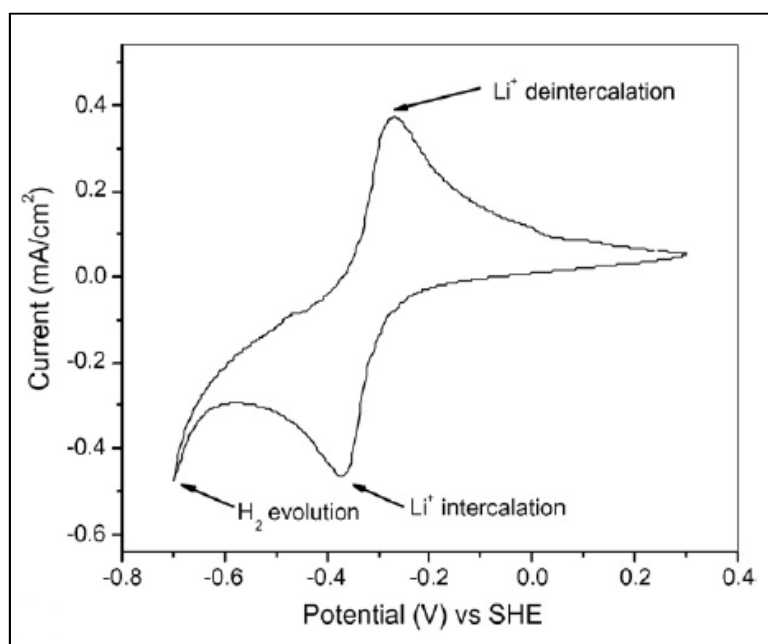


Figure 24 : Voltammétrie cyclique de TiP_2O_7 dans LiNO_3 (5M) à $v = 0,2 \text{ mV.s}^{-1}$ [64].

Wang *et al.* ont obtenu pour ce matériau une capacité pratique de 80 mAh.g^{-1} . Cependant tout comme avec $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, ils observent une chute de capacité au cours du cyclage. Ils ont suivi par DRX l'évolution du matériau au cours des cyclages, et ont montré la formation d'un nouveau composé sur l'électrode à base de TiP_2O_7 [62]. Ce composé proviendrait du départ définitif du lithium de la molécule de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [69] et son apparition expliquerait les pertes en cyclage.

Dans les différentes communications, les composés positif et négatif d'insertion du lithium étudiés et caractérisés individuellement sont en général associés en accumulateur et étudiés dans ce cadre. C'est ce que nous allons donc présenter maintenant.

II. 3. Les systèmes électrochimiques.

Pour une lecture plus aisée, les résultats des publications sont résumés sous forme d'un tableau. Dans ce tableau chaque ligne correspond à un système étudié dans une ou plusieurs publications ou brevets. Pour chaque système sont donnés les matériaux d'électrodes utilisés, le sel de l'électrolyte utilisé avec sa concentration si elle est connue et les principaux résultats obtenus pour ce système. Les systèmes ont été arbitrairement classés par type d'électrode positive employée.

Tableau 3 : Résultats des systèmes électrochimiques étudiés dans la littérature avec C_{ini} : capacité initiale

Positive	Négative	Electrolyte	Propriétés	Référence
LiMn ₂ O ₄	Carbone Actif (stockage hybride)	Li ₂ SO ₄ (1M)	Tension : 1,8 V Densité d'énergie extrapolée = 35 Wh.kg ⁻¹ 95% C_{ini} après 20 000 cycles	[31, 70]
	LiTi ₂ (PO ₄) ₃	Li ₂ SO ₄ (1M)	Tension = 1,5 V Densité d'énergie extrapolée = 60 Wh.kg ⁻¹ 82% C_{ini} après 200 cycles	[59]
	LiTi ₂ (PO ₄) ₃	LiNO ₃ (5M)	Tension = 1,5 V C_{ini} : 45 mAh.g ⁻¹ 75% C_{ini} après 75 cycles	[62]
	TiP ₂ O ₇	LiNO ₃ (5M)	Tension = 1,4 V C_{ini} : 42 mAh.g ⁻¹ 75% C_{ini} après 10 cycles	[62]
	VO ₂	LiNO ₃ (5M) + LiOH (10 ⁻³ M)	Tension = 1,5 V C_{ini} : : 42 mAh.g ⁻¹ Fonctionne sur 25 cycles	[12, 14]
	Li _x V ₂ O ₅ -Ppy	LiNO ₃ (5M)	Tension = 1,15 V C_{ini} : 43 mAh.g ⁻¹ 82% C_{ini} après 60 cycles	[57]

	LiV ₃ O ₈	Li ₂ SO ₄ (2M)	Tension = 1,2 V C _{ini} : 61.8 mAh.g ⁻¹ 16% C _{ini} après 400 cycles	[71]
	Li ₂ Mn ₄ O ₉ ou Li ₄ Mn ₅ O ₁₂	LiNO ₃ (6M) + LiOH (1,5.10 ⁻³ M)	Tension = 1,1 V C _{ini} : 100 mAh.g ⁻¹	[26]
	γ- Li _{0,36} Mn ₂ O ₄	LiNO ₃ (5M)	Tension = 0,8 V Densité d'énergie extrapolée = 40 Wh.kg ⁻¹ Cycle sur 25 cycles	[14]
LiCoO ₂	LiV ₃ O ₈	LiNO ₃	Tension = 1,05 V C _{ini} : 55 mAh.g ⁻¹ 36% C _{ini} après 100 cycles	[36, 38]
	Carbone Actif (stockage hybride)	Li ₂ SO ₄	Tension = 1,25 V Densité d'énergie extrapolée = 45 Wh.kg ⁻¹ 37% C _{ini} après 3000 cycles	[31]
LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂	Li _x V ₂ O ₅ - Pan	LiNO ₃ (5M)	Tension = 1,2V C _{ini} : 47 mAh.g ⁻¹ 80% C _{ini} après 40 cycles	[43]
	LiV ₃ O ₈	Li ₂ SO ₄ (2M)	Tension = 0,83 V Densité d'énergie extrapolée = 12 Wh.kg ⁻¹ 55% C _{ini} après 10 cycles	[44]

	Carbone Actif (stockage hybride)	Li_2SO_4	Tension = 1,15 V C_{ini} : 166 mAh.g ⁻¹ 3000 cycles sans perte de cyclage	[31]
$\text{LiNi}_{0,81}\text{Co}_{0,19}\text{O}_2$	LiV_3O_8	Li_2SO_4 (1M)	Tension = 1,5 V Densité d'énergie extrapolée = 50 Wh.kg ⁻¹ Fonctionne sur 30 cycles	[51]
LiFePO_4	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	LiOH , KOH ou NaOH	Tension = 1,2V	[65] brevet

Le matériau LiMn_2O_4 est très utilisé comme matériau d'électrode positive. Suivant le matériau d'électrode négatif choisi, les performances en cyclage sont modifiées, mais elles restent globalement plutôt mauvaises (faible capacité initiale et/ou durée de vie courte). Ce matériau actif positif semble cependant très prometteur.

Des essais ont également été réalisés avec un matériau contenant du cobalt. Suivant la stœchiométrie de l'électrode, les résultats peuvent être bons comme par exemple ceux présentés pour un accumulateur $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ / Li_2SO_4 / Carbone Actif où la capacité moyenne est de 166 mAh.g⁻¹ et pour lequel il ne semble pas y avoir de perte après 3 000 cycles. Excepté cet exemple, les résultats d'une électrode à base de cobalt sont en moyenne moins bons que ceux d'une électrode à base de manganèse. Par ailleurs, au vu du coût et de la toxicité du cobalt, cet élément est de plus en plus écarté des électrodes des accumulateurs Li-ion organiques au profit d'autres matériaux comme ceux à base de fer (LiFePO_4) dont les électrodes présentent des résultats très prometteurs.

II. 4. Conclusion.

Cette étude bibliographique sur les batteries Li-ion en milieu aqueux démontre la faisabilité de telles batteries. Néanmoins, les capacités pratiques de ces batteries ainsi que leur durée de vie ne sont pas suffisantes à ce jour pour pouvoir remplacer les batteries Li-ion organiques.

Ces batteries en milieu aqueux sont encore récentes, les premiers travaux ayant à peine 15 ans, et beaucoup d'études complémentaires sont nécessaires afin de mieux comprendre les mécanismes d'insertion/désinsertion des ions lithium et déterminer l'origine des pertes en capacité de ces batteries. Plusieurs études ont montré que modifier l'interface particules de matériau actif/électrolyte (en diminuant la taille des particules ou en réalisant un enrobage par du carbone des particules de matériau actif) améliore les performances de ces batteries aqueuses, avec un effet souvent comparable à ce qui est obtenu pour les systèmes Li-ion organiques. Par ailleurs, les batteries Li-ion aqueuses proposées présentent l'inconvénient de ne délivrer qu'une tension relativement faible autour de 1,5 V à cause des problèmes de stabilité de l'électrolyte aqueux qui limitent le nombre de matériaux actifs pouvant être utilisés.

Au vu des résultats déjà obtenus avec des accumulateurs Li-ion aqueux, deux matériaux semblent prometteurs pour un accumulateur Li-ion aqueux : LiMn_2O_4 et $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dont l'association conduit à une tension d'accumulateur de 1,5 V. Cependant, LiMn_2O_4 a un potentiel de fonctionnement assez élevé de 4,1V *vs* Li^+/Li pour un électrolyte aqueux, imposant d'employer un électrolyte neutre voire légèrement acide, ce qui a pour effet d'augmenter le potentiel de réduction de l'eau et de réduire le choix des matériaux de négatives. D'autres matériaux de positives présentant cependant un potentiel de fonctionnement plus bas, tel que le LiFePO_4 , sont de plus en plus étudiés. Parallèlement, le problème de conductivité du matériau $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ et son potentiel relativement élevé de 2,5 V *vs* Li^+/Li pour une électrode négative poussent aussi les chercheurs à explorer la piste d'autres matériaux actifs, tel que $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, pour électrode négative afin d'optimiser au mieux un système aqueux.

Afin d'obtenir une tension d'accumulateur aqueux élevée, typiquement supérieure à 1,5 V, une idée intéressante à développer serait de trouver un moyen de passiver les électrodes afin d'inhiber les réactions de décomposition de l'eau. Dans l'idéal, des matériaux tels que $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, dont le potentiel de fonctionnement de 1,55V *vs* Li^+/Li est dans le meilleur des cas (pH alcalin) inférieur de 700 mV au potentiel de réduction de l'eau, pourraient ainsi être

utilisés ce qui conduirait à des accumulateurs avec une tension de fonctionnement nettement plus élevée et par conséquent une densité d'énergie fortement augmentée.

III Les sels de diazonium.

III. 1. Présentation.

Un sel de diazonium est une molécule portant un groupement azo ($R^1-N^+\equiv N$) avec une charge positive associée à un contre anion tel que BF_4^- . Les premières études de greffage d'un sel de diazonium ont été menées par M. Delamar *et al.* [72].

Cette fonction azo présente la particularité de se réduire assez facilement, conduisant à la formation d'un radical aryle très réactif. Ce radical permet le greffage par liaison covalente de la molécule associée sur un substrat de carbone (C), métallique (M) ou semi-conducteur (SC) (Figure 25).

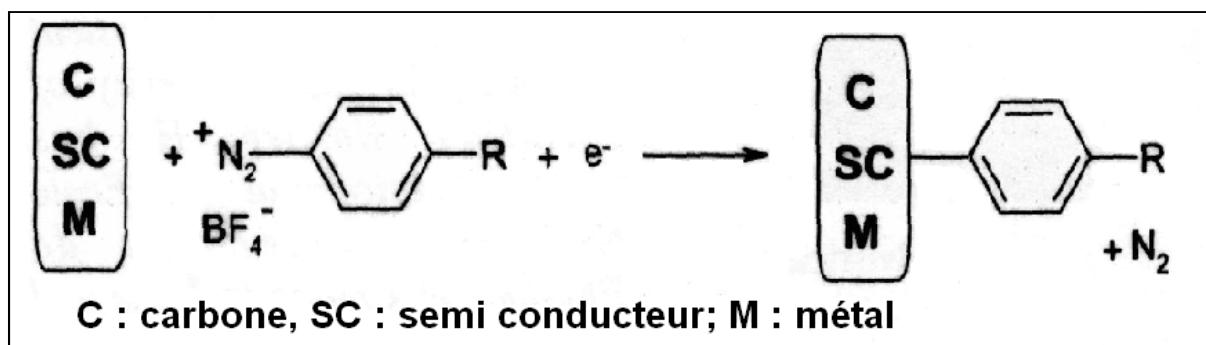


Figure 25 : Schéma de la réaction de réduction des sels de diazonium [73].

Pour stabiliser la fonction azo ($-N^+\equiv N$), un groupement phényle, permettant une délocalisation de la charge positive du groupement azo est souvent utilisé. Les sels de diazonium utilisés auront, de ce fait, souvent une structure telle que $R_2-C_6H_4-N^+\equiv N X^-$, avec X^- le contre anion et R_2 un groupement adapté à la fonctionnalité désirée pour le film. De nombreuses fonctionnalités peuvent être apportées au film, en effet les sels de diazonium peuvent facilement être obtenus à partir d'amines aromatiques présentant, en para de la fonction amine, de nombreux groupements fonctionnels ($-COOH$, NO_2 , Br , OH). Les sels de diazonium peuvent, être obtenus par voie chimique en milieu organique, ou préparés in situ en cellule électrochimique à partir d'un mélange d'acide contenant l'aniline correspondant en présence de nitrite [74-78].

Allongue *et al.* [79] ont montré qu'il est extrêmement difficile de retirer le film créé à la surface du substrat. En effet, le film obtenu résiste à un traitement aux ultrasons pendant 15 minutes dans un grand nombre de solvants, il reste stable à l'air ambiant pendant au moins 6

mois ainsi que lorsqu'il est soumis à des températures de 430°C sous vide. Pour retirer ce film, seuls un polissage mécanique ou des températures supérieures à 1130°C fonctionnent.

La résistance de ce film à des agents agressifs exclut l'existence de liaisons faibles de type liaison hydrogène ou liaison de Van der Waals, mais privilégie la thèse de liaisons covalentes.

III. 2. Mécanisme de greffage.

Que ce soit sur carbone, métal ou semi-conducteur, le schéma de principe reste le même (Figure 25). Il faut dissoudre le sel de diazonium, dans un solvant, organique ou acide $\text{pH} < 2$ ^[80], afin d'obtenir des concentrations comprises entre 1 et 10 mM. Il est aussi possible d'utiliser un milieu aqueux moins acide, voire neutre mais les sels de diazonium sont peu stables dans ces conditions. Un courant cathodique, ou un potentiel cathodique est alors appliqué et le sel de diazonium se réduit sur l'électrode. Le potentiel de réduction est compris entre -0,5 et 0,2 V vs ECS selon le substituant en para du groupement diazonium.

Cette technique permet de greffer très rapidement et sur un grand nombre de supports : carbone vitreux^[79], nanotubes de carbone^[81], diamant^[82], semi-conducteurs (Si^[83]), métaux (fer^[84], or^[85],...), polymères conducteurs électroniques^[86], et oxyde conducteur (ITO)^[87].

Le mécanisme généralement admis est représenté sur la Figure 26.

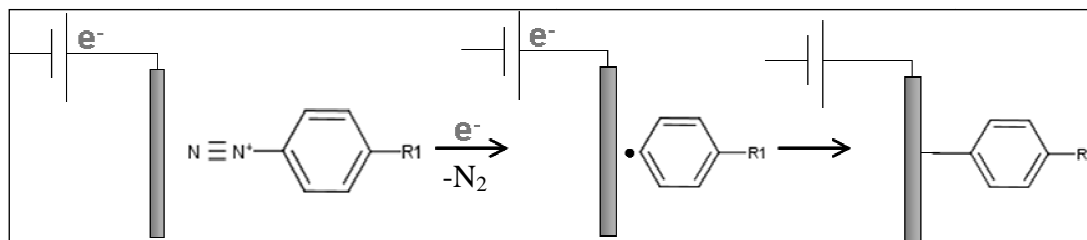


Figure 26 : Principe du greffage par réduction électrochimique des sels de diazonium^[88].

Lors de la réaction, il y a la formation du radical phényle selon un mécanisme associant la rupture de la liaison C-N et le départ de l'azote moléculaire suite au transfert d'un électron. Le radical réagit sur la surface de l'électrode. Il faut noter que le transfert d'un second électron peut mener à la formation d'un nouveau radical nitrophényle qui peut attaquer le premier groupement nitrophényle greffé et former un radical cyclohexadiényle. Cette réaction produit des dimères et quadrimères^[89-91]. Pour assurer la croissance de la couche, ce radical cyclohexadiényle doit ensuite se ré-oxyder en transférant, par exemple, un électron sur un diazonium en solution avec production de H^+ (Figure 27).

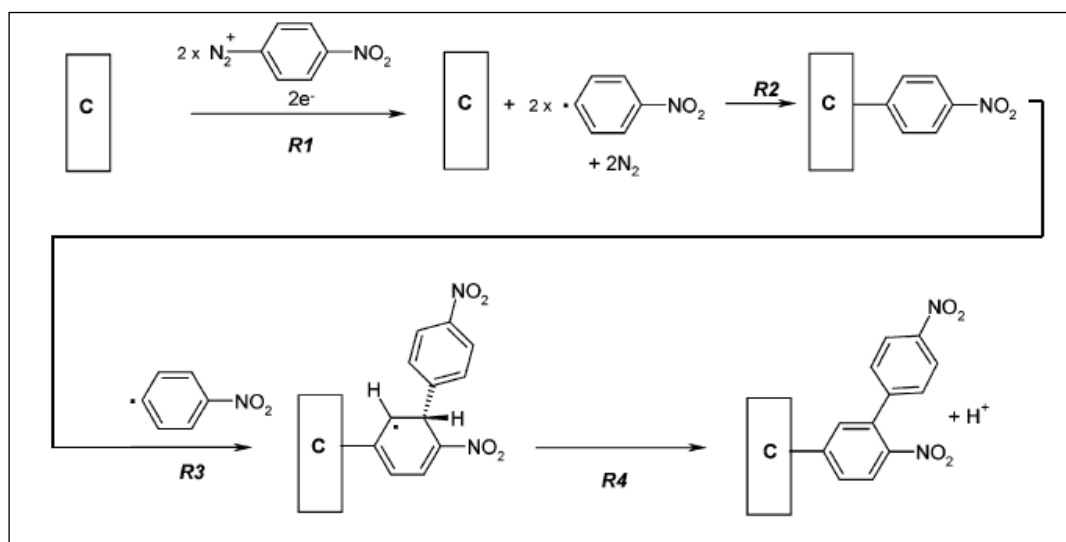


Figure 27 : Mécanisme de croissance proposé par Combellas *et al.* [88].

De plus, Combellas *et al.* [86] proposent que le greffage de films de polyaryles suit un processus radicalaire en chaîne purement chimique. Par ailleurs, on peut également envisager une croissance du film par réduction du sel de diazonium à la surface du film en croissance par effet tunnel ou via le caractère conduction électronique du film.

III. 3. Méthodes de caractérisation du film.

L'épaisseur des films peut aller de la monocouche de groupements aryles (< 1 nm) à quelques centaines de nanomètres d'épaisseur, selon les conditions expérimentales choisies. La nature covalente de la liaison substrat – aryle a été mise en évidence par différentes techniques expérimentales.

Le greffage peut être mis en évidence par voie électrochimique, si le groupement R₂ est électroactif. Le groupement nitro (NO₂) est parfaitement adapté, pour quantifier la quantité de fonctions greffées, car il se réduit très facilement [79]. La quantité de coulombs nécessaire à la formation du dépôt, en absence de réactions parasites, permet également d'obtenir une information sur le nombre de molécules réduites et donc électro-déposées.

Les spectroscopies (IR et Raman) ont largement été utilisées pour mettre en évidence le caractère covalent de la liaison film/substrat [92, 93]. Ces techniques peuvent également analyser la concentration en espèces greffées. McCreery *et al.* [94, 95] ont déterminé en s'appuyant sur la bande de vibration à 1100 cm⁻¹, associée au cycle phényle, la concentration en surface de leur molécule de 4-nitrophényle.

La spectrométrie photoélectronique X (ou XPS) est une technique parfaitement adaptée pour caractériser l'état de surface du substrat avant et après greffage. Encore une fois le groupement nitro est parfaitement détectable par cette technique mais d'autres fonctions telles

que les halogènes ou les acides carboxyliques s'identifient aisément. La spectroscopie XPS n'analysant que l'extrême surface, la mesure de l'atténuation du signal du substrat, permet d'estimer l'épaisseur du film organique déposé sur le substrat^[79, 96].

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) peut également être utilisée. C'est une technique mesurant l'énergie des ions $^4\text{He}^+$ rétrodiffusés par les atomes de surface. Cette technique est quantitative et permet donc de déterminer le nombre d'atomes lourds, tels que le brome ou l'iode, à la surface et leur concentration^[97].

Le microscope à force atomique (AFM) et la microscopie à effet tunnel (STM) permettent d'observer la topographie de surface. Les images mettent clairement en évidence la présence du film lorsqu'une rayure y est faite afin de revoir le substrat d'origine (Figure 28). Ces techniques permettent de connaître l'épaisseur et la rugosité du film greffé^[84, 98].

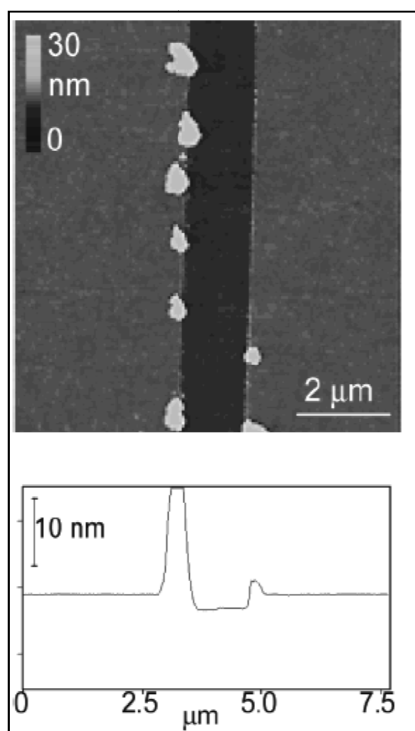


Figure 28 : en haut image AFM d'une rayure faite dans un film réalisé par greffage bas : profil de la rayure faite^[98].

III. 4. Mono ou multicouche.

Très rapidement, il a semblé essentiel de savoir si le film créé par greffage était un film mono ou multicouche et de même, de savoir si les molécules étaient arrangées entre elles ou bien complètement désorganisées.

Pinson *et al.*^[73] ont calculé la valeur théorique de la concentration de surface pour un film monocouche compact de groupement phényle substitué en position 4 (Γ_{CPML}) en se

basant sur des modèles moléculaires de Luy et McCreery ^[95]. Pour ce modèle, ils ont utilisé un programme de simulation avec comme paramètres : une surface plane et en prenant le rayon d'interaction des forces de Van der Waals lorsque le groupement nitrophényle est lié par le carbone du cycle aromatique en para du groupement nitrile. Ils ont obtenu $\Gamma_{\text{CPML}} = 1,35 \cdot 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$. Si par des techniques expérimentales comme les spectroscopies ou des méthodes électrochimiques, nous pouvons déterminer le nombre de molécules greffées, il est alors possible d'avoir une caractérisation du nombre de couches formées.

III. 5. Paramètres influençant la structure des films

Brooksby *et al.* ^[98] ont répertorié les principaux paramètres influençant la structure des films (monocouche ou multicouche) obtenus par greffage électrochimique. Ils en ont identifiés cinq, les trois premières étant classiquement connues pour la problématique de dépôt électrochimique :

- la durée d'électrolyse
- le potentiel appliqué
- le type de substrat
- la chaîne dérivée du diazonium
- la concentration en diazonium

La valeur de Γ augmente avec la durée d'électrolyse (de 0 à 600 s) et la concentration (de 0,2 à 5 mM) ^[98]. Brooksby *et al.* ont montré que la durée d'électrolyse nécessaire pour avoir une concentration maximale en surface diminue lorsque la concentration en diazonium augmente. De plus, la valeur de Γ augmente lorsque le potentiel est plus cathodique ^[98]. Ainsi, pour le greffage de groupements 4-nitrophényl, des épaisseurs équivalentes de 6 à 10 couches (environ 10 nm d'épaisseur) peuvent être obtenues.

Le greffage des radicaux aryles peut se faire de manière spontanée sur des substrats suffisamment réducteurs comme des métaux ^[96, 99-101] et le carbone ^[101-104]. Ainsi, par simple immersion du substrat, le sel de diazonium est réduit et est lié à la surface du substrat. Les films obtenus sont identiques à ceux obtenus en imposant un potentiel réducteur mais d'épaisseurs plus faibles.

Le milieu réactionnel, organique ou aqueux, dans lequel est réalisé le greffage a également un effet important. Cette étude a été menée sur deux sels de diazonium (Figure 29) et dans deux milieux ({acétonitrile + 0,1M de $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{BF}_4$ } et {eau + 0,1M H_2SO_4 }).

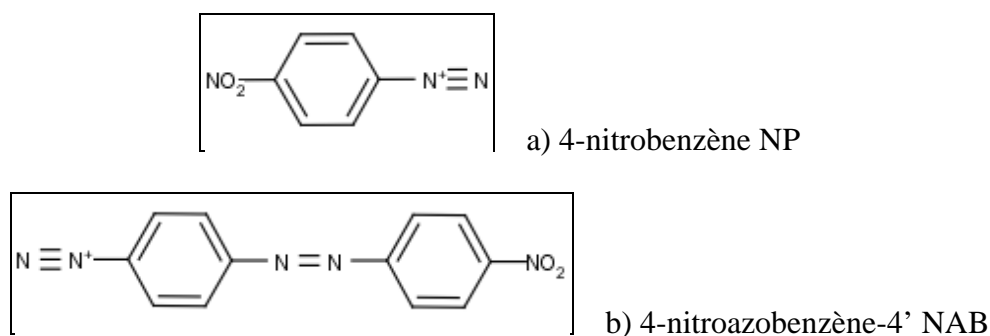


Figure 29 : Sels de diazonium utilisés dans l'étude de Brooksby *et al.* [98].

Les mesures électrochimiques, permettant de quantifier le nombre de composés nitro greffés et les mesures en AFM, montrent que les films formés en milieux aqueux sont plus minces que ceux formés en milieu organique pour des conditions de durée de greffage et de potentiel équivalentes. Le film formé en milieu aqueux devient plus rapidement bloquant pour le transfert électronique limitant la croissance du film. Le caractère bloquant des films est également mis en évidence lors de la caractérisation de la réponse d'une sonde redox ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$). Le greffage des films en milieu aqueux et acétonitrile permet un blocage complet du transfert électronique pour le composé NP, alors que seul le greffage en milieu acétonitrile du composé NAB permet un blocage du transfert électronique. Les différences observées ont été attribuées à l'épaisseur des films formés à la surface de l'électrode.

Saby *et al.* [105] ont montré l'influence que peut avoir le groupement porté par le groupement phényle sur le caractère bloquant du film vis-à-vis du transfert d'électron. Selon eux, le caractère bloquant peut s'expliquer par les interactions électrostatiques, qui vont conditionner, pour partie, le recouvrement de la surface. En réalisant des mesures de spectroscopie d'impédance permettant de caractériser le caractère résistif du film, ils montrent que l'effet bloquant est significatif lorsque la chaîne alkyle est composée d'au moins six atomes de carbone. Les interactions de Van der Waals des longues chaînes alkyles portées par le cycle aromatique permettent une structuration en monocouche compacte formant une barrière étanche en milieu aqueux.

Ainsi en choisissant les groupements portés par le cycle aromatique, il est possible de créer une barrière sélective grâce au film, évitant la réactivité entre le substrat et l'électrolyte. L'utilisation de ces sels pour protéger des matériaux d'un milieu extérieur agressif, a surtout été étudiée pour des applications dans le domaine médical.

Cependant, très récemment le greffage de sels de diazonium a été utilisé comme moyen de modifier la réactivité interfaciale d'un matériau d'électrode pour une batterie Li-ion

organique. Tanguy *et al.* ^[106] ont greffé sur leur électrode de $\text{Li}_{1.1}\text{V}_3\text{O}_8$ un sel de diazonium (le 4-nitrobenzènediazonium-tétrafluoroborate) afin d'éviter la décomposition de l'électrolyte sur l'électrode tout en laissant passer librement les ions lithium afin que le fonctionnement de leur accumulateur ne soit pas altéré.

III. 6. Conclusion.

Depuis une vingtaine d'années, les sels de diazonium sont utilisés pour fonctionnaliser des surfaces de matériaux tels que le carbone, en premier lieu, puis, depuis une petite dizaine d'années, le fer, le silicium, le palladium et autres métaux.

Des recherches ont été menées afin de comprendre comment le greffage avait lieu et quels paramètres pouvaient influencer le dépôt du film obtenu sur le substrat. Les résultats ont montré qu'il n'était pas simple d'établir des lois précises, cependant des tendances ont pu être trouvées. Ainsi cinq paramètres ont été identifiés comme ayant un rôle important sur la structure du film déposé. En ajustant ces paramètres en fonction de l'application désirée, il est possible d'obtenir un film plus ou moins bloquant vis-à-vis de certaines espèces chimiques.

Dans un premier temps, les applications envisagées ont surtout été le domaine médical, mais cette sélectivité du film peut être intéressante dans le domaine des batteries Li-ion où les ions lithium doivent pouvoir diffuser jusqu'au cœur de l'électrode sans dégradation de l'électrolyte à l'électrode.

Bibliographie

1. Robert, J. and J. Alzieu, *Accumulateurs au lithium*. Techniques de l'ingénieur, 2005(D3354).
2. Liden, D. and T.B. Reddy, *Handbook of batteries, chapitre 7*. 2ème ed. 1995: Mc Graw-Hill Handbooks.
3. Lawrence, H.T., *Expected Cycle Life vs. Depth of Discharge Relationships of Well-Behaved Single Cells and Cell Strings*. Journal of The Electrochemical Society, 1983. **130**(5): p. 986-990.
4. Liden, D. and T.B. Reddy, *Handbook of batteries, chapitre 35*. 2ème ed. 1995: Mc Graw-Hill Handbooks.
5. Liden, D. and T.B. Reddy, *Handbook of batteries, chapitre 3*. 2ème ed. 1995: Mc Graw-Hill Handbooks.
6. Caillon, G., *Accumulateurs portables*. Techniques de l'ingénieur, 2001(E2140).
7. Liden, D. and T.B. Reddy, *Handbook of batteries, chapitre 36*. 2ème ed. 1995: Mc Graw-Hill Handbooks
8. Aurbach, D., E. Zinigrad, H. Teller, and P. Dan, *Factors Which Limit the Cycle Life of Rechargeable Lithium (Metal) Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 2000. **147**(4): p. 1274-1279.
9. Liden, D. and T.B. Reddy, *Handbook of batteries, chapitre 23*. 2ème ed. 1995: Mc Graw-Hill Handbooks
10. Michelin, <http://www.michelinchallengebibendum.com/fr/Decouvrir-les-solutions/Energie-et-vehicules/Les-batteries-pour-vehicules-electriques-et-hybrides>.
11. Umicore, *Battery materials investments*, <http://www.umicore.com> basé sur l'IIT 2009. 2010.
12. Li, W., J.R. Dahn, and D.S. Wainwright, *Rechargeable Lithium Batteries with Aqueous-Electrolytes*. Science, 1994. **264**(5162): p. 1115-1118.
13. Li, W., W.R. McKinnon, and J.R. Dahn, *Lithium Intercalation from Aqueous-Solutions*. Journal of the Electrochemical Society, 1994. **141**(9): p. 2310-2316.
14. Li, W. and J.R. Dahn, *Lithium-Ion Cells with Aqueous-Electrolytes*. Journal of the Electrochemical Society, 1995. **142**(6): p. 1742-1746.
15. Hirofumi, K., F. Qi, M. Yoshitaka, and O. Kenta, *Equilibrium Potentials of Spinel-Type Manganese Oxide in Aqueous Solutions*. Journal of The Electrochemical Society, 1993. **140**(11): p. 3162-3166.
16. McKinnon, W.R. and R.R. Haering, *Modern Aspects of Electrochemistry*, ed. R.E. White, J.O.M. Bockris, and B.E. Conway. Vol. 15. 1983, New York: Plenum Press.
17. Ruffo, R., C. Wessells, R.A. Huggins, and Y. Cui, *Electrochemical behavior of LiCoO₂ as aqueous lithium-ion battery electrodes*. Electrochemistry Communications, 2009. **11**(2): p. 247-249.
18. Lee, J.W. and S.I. Pyun, *Investigation of lithium transport through LiMn₂O₄ film electrode in aqueous LiNO₃ solution*. Electrochimica Acta, 2004. **49**(5): p. 753-761.
19. Aurbach, D., *Review of selected electrode solution interactions which determine the performance of Li and Li-ion batteries*. J. Power Sources, 2000. **89**: p. 206-218.

20. Doron, A., G. Kira, M. Boris, S. Gregory, G. Yossi, H. Udo, O. Ruediger, and S. Michael, *The Study of Surface Phenomena Related to Electrochemical Lithium Intercalation into Li_{x}MO_y Host Materials ($M = \text{Ni, Mn}$)*. Journal of The Electrochemical Society, 2000. **147**(4): p. 1322-1331.
21. Zhang, S.S., K. Xu, and T.R. Jow, *Understanding Formation of Solid Electrolyte Interface Film on LiMn_2O_4 Electrode*. Journal of The Electrochemical Society, 2002. **149**(12): p. A1521-A1526.
22. Nakayama, N., T. Nozawa, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, and K. Kikuchi, *Interfacial lithium-ion transfer at the LiMn_2O_4 thin film electrode/aqueous solution interface*. Journal of Power Sources, 2007. **174**(2): p. 695-700.
23. Del Bene, J.E., H.D. Mettee, M.J. Frisch, B.T. Luke, and J.A. Pople, *Ab initio computation of the enthalpies of some gas-phase hydration reactions*. The Journal of Physical Chemistry, 1983. **87**(17): p. 3279-3282.
24. Takeshi, A., S. Fumihito, O. Masahiro, I. Yasutoshi, and O. Zempachi, *Lithium-Ion Transfer at the Interface Between Lithium-Ion Conductive Ceramic Electrolyte and Liquid Electrolyte-A Key to Enhancing the Rate Capability of Lithium-Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 2005. **152**(11): p. A2151-A2154.
25. Tian, L. and A.B. Yuan, *Electrochemical performance of nanostructured spinel LiMn_2O_4 in different aqueous electrolytes*. Journal of Power Sources, 2009. **192**(2): p. 693-697.
26. Wang, G.X., S. Zhong, D.H. Bradhurst, S.X. Dou, and H.K. Liu, *Secondary aqueous lithium-ion batteries with spinel anodes and cathodes*. Journal of Power Sources, 1998. **74**(2): p. 198-201.
27. Abou-El-Sherbini, K. and M. Askar, *Lithium insertion into manganese dioxide polymorphs in aqueous electrolytes*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2003. **7**(7): p. 435-441.
28. Eftekhari, A., *Electrochemical behavior of thin-film LiMn_2O_4 electrode in aqueous media*. Electrochimica Acta, 2001. **47**(3): p. 495-499.
29. Chen, S., C. Mi, L. Su, B. Gao, Q. Fu, and X. Zhang, *Improved performances of mechanical-activated LiMn_2O_4 /MWNTs cathode for aqueous rechargeable lithium batteries*. Journal of Applied Electrochemistry, 2009. **39**(10): p. 1943-1948.
30. Zhao, M., Q. Zheng, F. Wang, W. Dai, and X. Song, *Electrochemical performance of high specific capacity of lithium-ion cell $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ with LiNO_3 aqueous solution electrolyte*. Electrochimica Acta, 2011. **56**(11): p. 3781-3784.
31. Wang, Y.G., J.Y. Luo, C.X. Wang, and Y.Y. Xia, *Hybrid aqueous energy storage cells using activated carbon and lithium-ion intercalated compounds II. Comparison of LiMn_2O_4 , $\text{LiCo}_1/3\text{Ni}_1/3\text{Mn}_1/3\text{O}_2$, and LiCoO_2 positive electrodes*. Journal of the Electrochemical Society, 2006. **153**(8): p. A1425-A1431.
32. Sinha, N.N., P. Ragupathy, H.N. Vasan, and N. Munichandraiah, *Electrochemical Characterization of Submicron Size Particles of LiMn_2O_4 in Aqueous Electrolytes*. International Journal of Electrochemical Science, 2008. **3**(6): p. 691-710.
33. Tang, W., S. Tian, L.L. Liu, L. Li, H.P. Zhang, Y.B. Yue, Y. Bai, Y.P. Wu, and K. Zhu, *Nanochain LiMn_2O_4 as ultra-fast cathode material for aqueous rechargeable lithium batteries*. Electrochemistry Communications, 2011. **13**(2): p. 205-208.

34. Li, N., C.J. Patrissi, G. Che, and C.R. Martin, *Rate Capabilities of Nanostructured LiMn_2O_4 Electrodes in Aqueous Electrolyte*. Journal of The Electrochemical Society, 2000. **147**(6): p. 2044-2049.
35. Yang, D.J., S.G. Wang, Q. Zhang, P.J. Sellin, and G. Chen, *Thermal and electrical transport in multi-walled carbon nanotubes*. Physics Letters A, 2004. **329**(3): p. 207-213.
36. Wang, G.J., N.H. Zhao, L.C. Yang, Y.P. Wu, H.Q. Wu, and R. Holze, *Characteristics of an aqueous rechargeable lithium battery (ARLB)*. Electrochimica Acta, 2007. **52**(15): p. 4911-4915.
37. Wang, G.J., Q.T. Qu, B. Wang, Y. Shi, S. Tian, Y.P. Wu, and R. Holze, *Electrochemical behavior of LiCoO_2 in a saturated aqueous Li_2SO_4 solution*. Electrochimica Acta, 2009. **54**(4): p. 1199-1203.
38. Wang, G.J., L.J. Fu, N.H. Zhao, L.C. Yang, Y.P. Wu, and H.Q. Wu, *An aqueous rechargeable lithium battery with good cycling performance*. Angewandte Chemie-International Edition, 2007. **46**(1-2): p. 295-297.
39. Ruffo, R., F. La Mantia, C. Wessells, R.A. Huggins, and Y. Cui, *Electrochemical characterization of LiCoO_2 as rechargeable electrode in aqueous LiNO_3 electrolyte*. Solid State Ionics, 2010. **In Press, Corrected Proof**.
40. Mohan Rao, M., M. Jayalakshmi, O. Schäf, H. Wulff, U. Guth, and F. Scholz, *Electrochemical behaviour of solid lithium cobaltate (LiCoO_2) and lithium manganate (LiMn_2O_4) in an aqueous electrolyte system*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2001. **5**(1): p. 50-56.
41. Tang, W., L.L. Liu, S. Tian, L. Li, Y.B. Yue, Y.P. Wu, S.Y. Guan, and K. Zhu, *Nano- LiCoO_2 as cathode material of large capacity and high rate capability for aqueous rechargeable lithium batteries*. Electrochemistry Communications, 2010. **12**(11): p. 1524-1526.
42. Dahn, J.R., U. Von Sacken, M.W. Juzkow, and H. Al-Janaby, *Rechargeable LiNiO_2 /carbon cells*. J. Electrochem. Soc., 1991. **138**: p. 2207-2211.
43. Wang, H.B., K.L. Huang, Y.Q. Zeng, F.G. Zhao, and L.Q. Chen, *Stabilizing cyclability of an aqueous lithium-ion battery $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2/\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ by polyaniline coating on the anode*. Electrochemical and Solid State Letters, 2007. **10**(9): p. A199-A203.
44. Wang, G.J., L.J. Fu, B. Wang, N.H. Zhao, Y.P. Wu, and R. Holze, *An aqueous rechargeable lithium battery based on LiV_3O_8 and $\text{Li}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$* . Journal of Applied Electrochemistry, 2008. **38**(4): p. 579-581.
45. Ramana, C.V., A. Mauger, F. Gendron, C.M. Julien, and K. Zaghib, *Study of the Li-insertion/extraction process in $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$* . Journal of Power Sources, 2009. **187**(2): p. 555-564.
46. Manickam, M., P. Singh, S. Thurgate, and K. Prince, *Redox behavior and surface characterization of LiFePO_4 in lithium hydroxide electrolyte*. Journal of Power Sources, 2006. **158**(1): p. 646-649.
47. Choi, J., E. Alvarez, T.A. Arunkumar, and A. Manthiram, *Proton Insertion into Oxide Cathodes during Chemical Delithiation*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2006. **9**(5): p. A241-A244.

48. He, P., X. Zhang, Y.-G. Wang, L. Cheng, and Y.-Y. Xia, *Lithium-Ion Intercalation Behavior of LiFePO_4 in Aqueous and Nonaqueous Electrolyte Solutions*. Journal of The Electrochemical Society, 2008. **155**(2): p. A144-A150.
49. Luo, J.-Y., W.-J. Cui, P. He, and Y.-Y. Xia, *Raising the cycling stability of aqueous lithium-ion batteries by eliminating oxygen in the electrolyte*. Nat Chem, 2010. **2**(9): p. 760-765.
50. He, P., J.-L. Liu, W.-J. Cui, J.-Y. Luo, and Y.-Y. Xia, *Investigation on capacity fading of LiFePO_4 in aqueous electrolyte*. Electrochimica Acta, 2011. **56**(5): p. 2351-2357.
51. Kohler, J., H. Makihara, H. Uegaito, H. Inoue, and M. Toki, *LiV_3O_8 : characterization as anode material for an aqueous rechargeable Li-ion battery system*. Electrochimica Acta, 2000. **46**(1): p. 59-65.
52. Caballero, A., J. Morales, and O.A. Vargas, *Electrochemical instability of LiV_3O_8 as an electrode material for aqueous rechargeable lithium batteries*. Journal of Power Sources, 2011. **195**(13): p. 4318-4321.
53. Wang, G.J., Q.T. Qu, B. Wang, Y. Shi, S. Tian, Y.P. Wu, and R. Holze, *Electrochemical intercalation of lithium ions into LiV_3O_8 in an aqueous electrolyte*. Journal of Power Sources, 2009. **189**(1): p. 503-506.
54. Tian, F., L. Liu, Z. Yang, X. Wang, Q. Chen, and X. Wang, *Electrochemical characterization of a LiV_3O_8 -polypyrrole composite as a cathode material for lithium ion batteries*. Materials Chemistry and Physics, 2011. **127**(1-2): p. 151-155.
55. Heli, H., H. Yadegari, and A. Jabbari, *Low-temperature synthesis of LiV_3O_8 nanosheets as an anode material with high power density for aqueous lithium-ion batteries*. Materials Chemistry and Physics, 2011. **126**(3): p. 476-479.
56. Kim, Y., Q.-T. Ta, H.-C. Dinh, P.K. Aum, I.-H. Yeo, W.I. Cho, and S.-i. Mho, *Cyclic Stability of Electrochemically Embedded Nanobeam V_2O_5 in Polypyrrole Films for Li Battery Cathodes*. Journal of The Electrochemical Society, 2011. **158**(2): p. A133-A138.
57. Wang, H.B., Y.Q. Zeng, K.L. Huang, S.Q. Liu, and L.Q. Chen, *Improvement of cycle performance of lithium ion cell $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ with aqueous solution electrolyte by polypyrrole coating on anode*. Electrochimica Acta, 2007. **52**(15): p. 5102-5107.
58. Stojkovic, I., N. Cvjeticanin, I. Pasti, M. Mitric, and S. Mentus, *Electrochemical behaviour of V_2O_5 xerogel in aqueous LiNO_3 solution*. Electrochemistry Communications, 2009. **11**(7): p. 1512-1514.
59. Luo, J.Y. and Y.Y. Xia, *Aqueous lithium-ion battery $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ with high power and energy densities as well as superior cycling stability*. Advanced Functional Materials, 2007. **17**(18): p. 3877-3884.
60. Nuspl, G., T. Takeuchi, A. Weiss, H. Kageyama, K. Yoshizawa, and T. Yamabe, *Lithium ion migration pathways in $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ and related materials*. Journal of Applied Physics, 1999. **86**(10): p. 5484-5491.
61. Wessells, C., F. La Mantia, H. Deshazer, R.A. Huggins, and Y. Cui, *Synthesis and Electrochemical Performance of a Lithium Titanium Phosphate Anode for Aqueous Lithium-Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 2011. **158**(3): p. A352-A355.

62. Wang, H.B., K.L. Huang, Y.Q. Zeng, S. Yang, and L.Q. Chen, *Electrochemical properties of TiP_2O_7 and $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ as anode material for lithium ion battery with aqueous solution electrolyte*. *Electrochimica Acta*, 2007. **52**(9): p. 3280-3285.
63. Wessells, C., R.A. Huggins, and Y. Cui, *Recent results on aqueous electrolyte cells*. *Journal of Power Sources*, 2011. **196**(5): p. 2884-2888.
64. Sorensen, E.M., S.J. Barry, H.K. Jung, J.R. Rondinelli, J.T. Vaughey, and K.R. Poeppelmeier, *Three-dimensionally ordered macroporous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: Effect of wall structure on electrochemical properties*. *Chemistry of Materials*, 2006. **18**(2): p. 482-489.
65. Martinet, S. and H. Lignier, *FR2920255*. 2008.
66. Uebou, Y., S. Okada, M. Egashira, and J.-I. Yamaki, *Cathode properties of pyrophosphates for rechargeable lithium batteries*. *Solid State Ionics*, 2002. **148**(3-4): p. 323-328.
67. Patoux, S. and C. Masquelier, *Lithium insertion into titanium phosphates, silicates, and sulfates*. *Chemistry of Materials*, 2002. **14**(12): p. 5057-5068.
68. Shi, Z., Q. Wang, W. Ye, Y. Li, and Y. Yang, *Synthesis and characterization of mesoporous titanium pyrophosphate as lithium intercalation electrode materials*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006. **88**(1-3): p. 232-237.
69. Kobayashi, Y., T. Takeuchi, M. Tabuchi, K. Ado, and H. Kageyama, *Densification of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ -based solid electrolytes by spark-plasma-sintering*. *Journal of Power Sources*, 1999. **81-82**: p. 853-858.
70. Wang, Y.G. and Y.Y. Xia, *Hybrid aqueous energy storage cells using activated carbon and lithium-intercalated compounds I. The $\text{C}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ system*. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006. **153**(2): p. A450-A454.
71. Wang, G.J., H.P. Zhang, L.J. Fu, B. Wang, and Y.P. Wu, *Aqueous rechargeable lithium battery (ARLB) based on LiV_3O_8 and LiMn_2O_4 with good cycling performance*. *Electrochemistry Communications*, 2007. **9**(8): p. 1873-1876.
72. Delamar, M., R. Hitmi, J. Pinson, and J.M. Saveant, *Covalent modification of carbon surfaces by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts*. *Journal of the American Chemical Society*, 1992. **114**(14): p. 5883-5884.
73. Pinson, J. and F. Podvorica, *Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts*. *Chemical Society Reviews*, 2005. **34**(5): p. 429-439.
74. Breton, T. and D. Bélanger, *Modification of Carbon Electrode with Aryl Groups Having an Aliphatic Amine by Electrochemical Reduction of In Situ Generated Diazonium Cations*. *Langmuir*, 2008. **24**(16): p. 8711-8718.
75. Baranton, S.v. and D. Bélanger, *Electrochemical Derivatization of Carbon Surface by Reduction of in Situ Generated Diazonium Cations*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005. **109**(51): p. 24401-24410.
76. Lyskawa, J.I. and D. Bélanger, *Direct Modification of a Gold Electrode with Aminophenyl Groups by Electrochemical Reduction of in Situ Generated Aminophenyl Monodiazonium Cations*. *Chemistry of Materials*, 2006. **18**(20): p. 4755-4763.
77. Chamoulaud, G.I. and D. Bélanger, *Spontaneous Derivatization of a Copper Electrode with in Situ Generated Diazonium Cations in Aprotic and Aqueous Media*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007. **111**(20): p. 7501-7507.

78. Toupin, M. and D. Bélanger, *Thermal Stability Study of Aryl Modified Carbon Black by in Situ Generated Diazonium Salt*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(14): p. 5394-5401.
79. Allongue, P., M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, and J.-M. Sav  ant, *Covalent Modification of Carbon Surfaces by Aryl Radicals Generated from the Electrochemical Reduction of Diazonium Salts*. Journal of the American Chemical Society, 1997. **119**(1): p. 201-207.
80. Delamar, M., G. D  sarmot, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, and J.M. Sav  ant, *Modification of carbon fiber surfaces by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: Application to carbon epoxy composites*. Carbon, 1997. **35**(6): p. 801-807.
81. Dyke, C.A. and J.M. Tour, *Unbundled and Highly Functionalized Carbon Nanotubes from Aqueous Reactions*. Nano Letters, 2003. **3**(9): p. 1215-1218.
82. Mangeney, C., Z. Qin, S.A. Dahoumane, A. Adenier, F. Herbst, J.-P. Boudou, J. Pinson, and M.M. Chehimi, *Electroless ultrasonic functionalization of diamond nanoparticles using aryl diazonium salts*. Diamond and Related Materials, 2008. **17**(11): p. 1881-1887.
83. De Villeneuve, C.H., J. Pinson, M.C. Bernard, and P. Allongue, *Electrochemical Formation of Close-Packed Phenyl Layers on Si(111)*. The Journal of Physical Chemistry B, 1997. **101**(14): p. 2415-2420.
84. Adenier, A., M.-C. Bernard, M.M. Chehimi, E. Cabet-Deliry, B. Desbat, O. Fagebaume, J. Pinson, and F. Podvorica, *Covalent Modification of Iron Surfaces by Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Salts*. Journal of the American Chemical Society, 2001. **123**(19): p. 4541-4549.
85. Finklea, H.O., D.A. Snider, J. Fedyk, E. Sabatani, Y. Gafni, and I. Rubinstein, *Characterization of octadecanethiol-coated gold electrodes as microarray electrodes by cyclic voltammetry and ac impedance spectroscopy*. Langmuir, 1993. **9**(12): p. 3660-3667.
86. Combellas, C., F. Kanoufi, D. Mazouzi, A. Thi  bault, P. Bertrand, and N. M  dard, *Surface modification of halogenated polymers. 4. Functionalisation of poly(tetrafluoroethylene) surfaces by diazonium salts*. Polymer, 2003. **44**(1): p. 19-24.
87. Maldonado, S., T.J. Smith, R.D. Williams, S. Morin, E. Barton, and K.J. Stevenson, *Surface Modification of Indium Tin Oxide via Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Cations*. Langmuir, 2006. **22**(6): p. 2884-2891.
88. Tessier, L., *Greffage de films organiques par polymérisation radicalaire electro-amorc  e en milieu aqueux dispersé*. 2009, Universit   Pierre et Marie Curie: Paris.
89. Gomberg, M. and W.E. Bachmann, *THE SYNTHESIS OF BIARYL COMPOUNDS BY MEANS OF THE DIAZO REACTION*. Journal of the American Chemical Society, 1924. **46**(10): p. 2339-2343.
90. Kosynkin, D., T.M. Bockman, and J.K. Kochi, *Thermal (Iodide) and Photoinduced Electron-Transfer Catalysis in Biaryl Synthesis via Aromatic Arylations with Diazonium Salts*. Journal of the American Chemical Society, 1997. **119**(21): p. 4846-4855.
91. Kryger, R.G., J.P. Lorand, N.R. Stevens, and N.R. Herron, *Radicals and scavengers. 7. Diffusion controlled scavenging of phenyl radicals and absolute rate constants of several phenyl radical reactions*. Journal of the American Chemical Society, 1977. **99**(23): p. 7589-7600.

92. Liu, Y.-C. and R.L. McCreery, *Raman Spectroscopic Determination of the Structure and Orientation of Organic Monolayers Chemisorbed on Carbon Electrode Surfaces*. Analytical Chemistry, 1997. **69**(11): p. 2091-2097.
93. Nowak, A.M. and R.L. McCreery, *Characterization of Carbon/Nitroazobenzene/Titanium Molecular Electronic Junctions with Photoelectron and Raman Spectroscopy*. Analytical Chemistry, 2004. **76**(4): p. 1089-1097.
94. Itoh, T. and R.L. McCreery, *In Situ Raman Spectroelectrochemistry of Electron Transfer between Glassy Carbon and a Chemisorbed Nitroazobenzene Monolayer*. Journal of the American Chemical Society, 2002. **124**(36): p. 10894-10902.
95. Liu, Y.-C. and R.L. McCreery, *Reactions of Organic Monolayers on Carbon Surfaces Observed with Unenhanced Raman Spectroscopy*. Journal of the American Chemical Society, 1995. **117**(45): p. 11254-11259.
96. Hurley, B.L. and R.L. McCreery, *Covalent Bonding of Organic Molecules to Cu and Al Alloy 2024 T3 Surfaces via Diazonium Ion Reduction*. Journal of The Electrochemical Society, 2004. **151**(5): p. B252-B259.
97. Bernard, M.-C., A. Chaussé, E. Cabet-Deliry, M.M. Chehimi, J. Pinson, F. Podvorica, and C. Vautrin-UI, *Organic Layers Bonded to Industrial, Coinage, and Noble Metals through Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Salts*. Chemistry of Materials, 2003. **15**(18): p. 3450-3462.
98. Brooksby, P.A. and A.J. Downard, *Electrochemical and atomic force microscopy study of carbon surface modification via diazonium reduction in aqueous and acetonitrile solutions*. Langmuir, 2004. **20**(12): p. 5038-5045.
99. Adenier, A., N. Barré, E. Cabet-Deliry, A. Chaussé, S. Griveau, F. Mercier, J. Pinson, and C. Vautrin-UI, *Study of the spontaneous formation of organic layers on carbon and metal surfaces from diazonium salts*. Surface Science, 2006. **600**(21): p. 4801-4812.
100. Adenier, A., E. Cabet-Deliry, A. Chaussé, S. Griveau, F. Mercier, J. Pinson, and C. Vautrin-UI, *Grafting of Nitrophenyl Groups on Carbon and Metallic Surfaces without Electrochemical Induction*. Chemistry of Materials, 2005. **17**(3): p. 491-501.
101. Combellas, C., M. Delamar, F.d.r. Kanoufi, J. Pinson, and F.I. Podvorica, *Spontaneous Grafting of Iron Surfaces by Reduction of Aryldiazonium Salts in Acidic or Neutral Aqueous Solution. Application to the Protection of Iron against Corrosion*. Chemistry of Materials, 2005. **17**(15): p. 3968-3975.
102. Garrett, D.J., J. Lehr, G.M. Miskelly, and A.J. Downard, *Microcontact Printing Using the Spontaneous Reduction of Aryldiazonium Salts*. Journal of the American Chemical Society, 2007. **129**(50): p. 15456-15457.
103. Lud, S.Q., M. Steenackers, R. Jordan, P. Bruno, D.M. Gruen, P. Feulner, J.A. Garrido, and M. Stutzmann, *Chemical Grafting of Biphenyl Self-Assembled Monolayers on Ultrananocrystalline Diamond*. Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(51): p. 16884-16891.
104. Masheter, A.T., G.G. Wildgoose, A. Crossley, J.H. Jones, and R.G. Compton, *A facile method of modifying graphite powder with aminophenyl groups in bulk quantities*. Journal of Materials Chemistry, 2007. **17**(29): p. 3008-3014.
105. Saby, C., B. Ortiz, G.Y. Champagne, and D. Belanger, *Electrochemical modification of glassy carbon electrode using aromatic diazonium salts .I. Blocking effect of 4-nitrophenyl and 4-carboxyphenyl groups*. Langmuir, 1997. **13**(25): p. 6805-6813.

106. Tanguy, F., J. Gaubicher, A.C. Gaillot, D. Guyomard, and J. Pinson, *Lowering interfacial chemical reactivity of oxide materials for lithium batteries. A molecular grafting approach*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(27): p. 4771-4777.

Chapitre 2 : Formulation d'électrodes pour un accumulateur Li-ion aqueux

I	LES ELECTROLYTES.....	67
I. 1.	Les sels de lithium	67
I. 2.	Etude de la conductivité des sels de lithium.	69
I. 2. 1.	Li ₂ SO ₄	69
I. 2. 2.	LiNO ₃	70
I. 2. 3.	LiOH.....	72
I. 3.	Conclusion	74
II	COLLECTEURS DE COURANT	75
II. 1.	Les diagrammes de Pourbaix.	76
II. 2.	Etude par voltammétrie cyclique.	77
II. 2. 1.	pH = 6.	78
II. 2. 2.	pH = 1.	82
II. 2. 3.	pH = 14.	83
II. 3.	Étude de vieillissement des collecteurs de courant.....	85
II. 3. 1.	Collecteur de nickel	85
II. 3. 2.	Collecteur en acier inoxydable.	86
II. 3. 3.	Collecteur en Aluminium.....	87
II. 4.	Conclusion	87
III	L'ELECTRODE POSITIVE : LiFePO ₄	88
III. 1.	Formulation.....	89
III. 1. 1.	Etat de l'art.....	89
III. 1. 2.	Caractérisation du matériau actif utilisé.....	91
III. 2.	Adhésion sur différents collecteurs de courant.....	92
III. 3.	Performances électrochimiques.....	95
III. 3. 1.	Voltammétrie cyclique.	95
III. 3. 2.	Tenue en cyclage	99
III. 4.	Vieillissement en milieu aqueux.....	102
III. 5.	Conclusion	104
IV	LES ELECTRODES NEGATIVES.....	105
IV. 1.	Le matériau Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	105
IV. 1. 1.	Caractérisation du matériau.	105
IV. 1. 2.	Adhésion sur les collecteurs de courant.	106
IV. 1. 3.	Performances électrochimiques des électrodes de Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ avec liant PAA.....	108
IV. 2.	Le matériau LiTi ₂ (PO ₄) ₃	112
IV. 2. 1.	Caractérisation du matériau LiTi ₂ (PO ₄) ₃	112
IV. 2. 2.	Enrobage du matériau LiTi ₂ (PO ₄) ₃	115
IV. 2. 3.	Adhésion sur les collecteurs de courant.	122
IV. 2. 4.	Performances électrochimiques des formulations d'électrode sélectionnées.	126
IV. 3.	Conclusion	129

Un accumulateur peut être décomposé de manière simplifiée en quatre éléments :

- l'électrolyte qui assure la conductivité ionique en permettant aux porteurs de charge de se déplacer d'une électrode à l'autre.
- un séparateur évitant tout court-circuit électrique entre les électrodes.
- les 2 électrodes où ont lieu les réactions électrochimiques : une électrode positive et une électrode négative.

Ce chapitre présentera les résultats des études menées sur chacun de ces éléments afin de déterminer les plus adaptés et de disposer dans la suite de l'étude d'un premier système de référence. Ce système sera ensuite utilisé dans le chapitre suivant dans l'optique d'aboutir à un accumulateur Li-ion fonctionnant en électrolyte aqueux.

I Les électrolytes

L'objectif principal de cette thèse est de développer un accumulateur Li-ion utilisant un électrolyte aqueux.

Un électrolyte aqueux est par définition constitué d'eau (le solvant) et d'un sel dissous pour assurer la conduction ionique. Une conductivité ionique élevée de l'électrolyte permet un transport rapide des ions d'une électrode à l'autre, ce qui évite une diminution des performances de l'accumulateur par limitation du transport de matière. De plus, une conductivité élevée permet d'obtenir une résistance interne de l'accumulateur faible ce qui limite les pertes liées à la chute ohmique. Il est donc important d'évaluer la conduction ionique des électrolytes et ce en fonction de la nature du sel de lithium utilisé.

De plus, la composition de l'électrolyte a également un impact très important sur la durée de vie de la batterie ^[1].

I. 1. Les sels de lithium

Dans cette partie, nous recherchons différentes formulations d'électrolytes aqueux nous permettant de balayer l'ensemble du domaine de pH afin d'être en mesure d'utiliser les différents couples de matériaux d'électrode pressentis.

L'utilisation de l'eau comme solvant d'électrolyte permet d'augmenter la conductivité de l'électrolyte qui est de l'ordre de quelques mS.cm^{-1} pour un électrolyte organique à environ 100 mS.cm^{-1} . En effet, l'eau est un solvant polaire, avec une constante diélectrique $\epsilon_r=78,3$ donc très dissociant, peu visqueux, avec une viscosité dynamique $\eta = 1 \text{ mPa.s}^{-1}$ à 20°C , ce qui permet d'avoir une mobilité élevée des ions. De plus, l'eau a un fort pouvoir de solvation vis-à-vis des anions (Nombre Accepteur, $\text{AN}=54,8$) du fait de la possibilité d'interaction de type liaisons hydrogène et également solvant vis-à-vis des cations (Nombre donneur, $\text{DN}=18$) ^[2] ce qui permet une bonne dissociation des ions même pour de fortes concentrations en sel.

Outre la détermination de la nature du sel et de sa concentration permettant d'obtenir les meilleures conductivités, nous avons également étudié les performances des différents électrolytes à froid, à savoir la mise en évidence des phénomènes de cristallisation de l'électrolyte et/ou de précipitation du sel. Du fait des très bonnes propriétés de l'eau vis-à-vis de la dissolution et de la dissociation des ions, des sels de lithium beaucoup moins onéreux que les sels de lithium classiquement utilisés dans les

électrolytes organiques (sels fluorés majoritairement LiPF_6) peuvent être utilisés. Pour les deux premiers sels de lithium, leur dissolution dans l'eau fixe le pH à des valeurs voisines de 6. LiOH permet d'obtenir des pH alcalins qui augmentent avec la concentration en LiOH .

Les mesures de conductivité ont été réalisées pour chaque sel dissous à différentes concentrations. Sachant que la dissolution de LiNO_3 devient difficile (plusieurs dizaines de minutes sous agitation magnétique vive) au-delà d'une concentration de 9M, il a été décidé que les tests seraient faits pour des concentrations en LiNO_3 comprises entre 1M et 9M. Il faut noter que la bonne solubilité de LiNO_3 en milieu aqueux, est due entre autres à la faible énergie de réseau 854 kJ/mol^{-1} pour LiNO_3 contre 1938 kJ/mol^{-1} pour Li_2SO_4 et 1028 kJ/mol^{-1} pour LiOH .

De même pour Li_2SO_4 , la dissolution devenant difficile pour des concentrations supérieures à de 3M, les concentrations étudiées sont comprises entre 1M et 3M.

Concernant LiOH , nous souhaitons avoir un électrolyte ayant un pH supérieur à 14 pour avoir certains des composés d'insertion pressentis dans le domaine de stabilité de l'eau. La valeur du pH en fonction de la concentration en LiOH a été déterminée précisément par O. Pensado-Rodriguez *et al.* ^[3] et est donnée sur la Figure 30. Les concentrations en LiOH supérieures à 1,95 M permettent d'obtenir un pH supérieur à 14. Une concentration 1 M, donne quant à elle un pH=13,8. De ce fait, nous avons déterminé les conductivités de l'électrolyte aqueux contenant LiOH entre 1 M et 5 M. Lors d'un essai avec une concentration de 7 M, une corrosion importante des électrodes de conductivité utilisées a été constatée et de ce fait nous n'avons pas été en mesure d'évaluer sa conductivité.

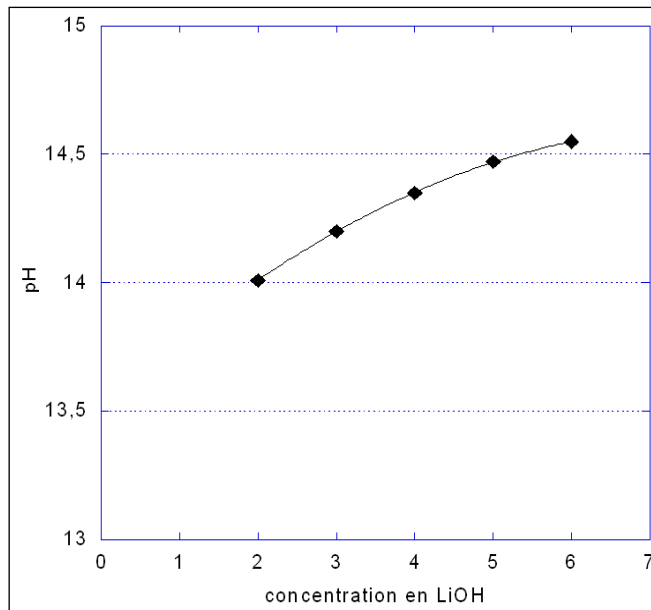


Figure 30 : Evolution du pH en fonction de la concentration molaire en LiOH. Données obtenues d'après la publication d'O.Pensado-Rodriguez *et al.* [3].

La conductivité des électrolytes étant le produit du nombre de porteurs de charge par leur mobilité, les meilleures conductivités sont généralement obtenues pour de fortes concentrations en sel. Cependant, l'augmentation de la concentration en sel induit une augmentation de la viscosité du milieu et donc une diminution de la mobilité des ions. De plus, à forte concentration les ions sont moins dissociés, et l'augmentation de concentration n'induit pas, dans les mêmes proportions, une augmentation du nombre de porteurs de charge. Il existe donc un optimum en concentration, qui permet d'obtenir un compromis mobilité/nombre de porteurs. Cet optimum dépend de la nature du solvant mais également de la nature du sel. En effet, le sel peut être plus ou moins soluble aux fortes concentrations et plus ou moins dissocié, selon les énergies de solvation mises en jeu. Il faut par ailleurs noter que des solutions très concentrées et par conséquent fortement visqueuses sont parfois délicates à employer dans la pratique, notamment lors de l'étape d'imprégnation en électrolyte des électrodes et séparateurs.

I. 2. Etude de la conductivité des sels de lithium.

I. 2. 1. Li_2SO_4 .

Quelles que soient les températures, les conductivités obtenues pour les différentes concentrations de 1M à 3M sont voisines (Figure 31), avec une conductivité d'environ $0,07 \text{ S.cm}^{-1}$ à 20°C . Ce comportement est peu commun, en effet généralement les conductivités passent par un maximum (même s'il faut rappeler que nous ne disposons

pas de données à des concentrations supérieures), compromis entre le terme mobilité des ions et nombre de porteurs de charge. Ce comportement pourrait être associé aux deux acidités de l'acide correspondant, en effet dans un électrolyte aqueux de Li_2SO_4 , il y a différents porteurs de charges LiSO_4^- , SO_4^{2-} , Li^+ , ainsi que des agrégats ioniques, avec une faible dissociation des ions LiSO_4^- en SO_4^{2-} et Li^+ . Aux basses températures, une chute brutale des conductivités est observée à -20°C pour les faibles concentrations. Cette diminution brutale peut être associée à la cristallisation de l'électrolyte vu que ce phénomène n'est pas observable à haute concentration.

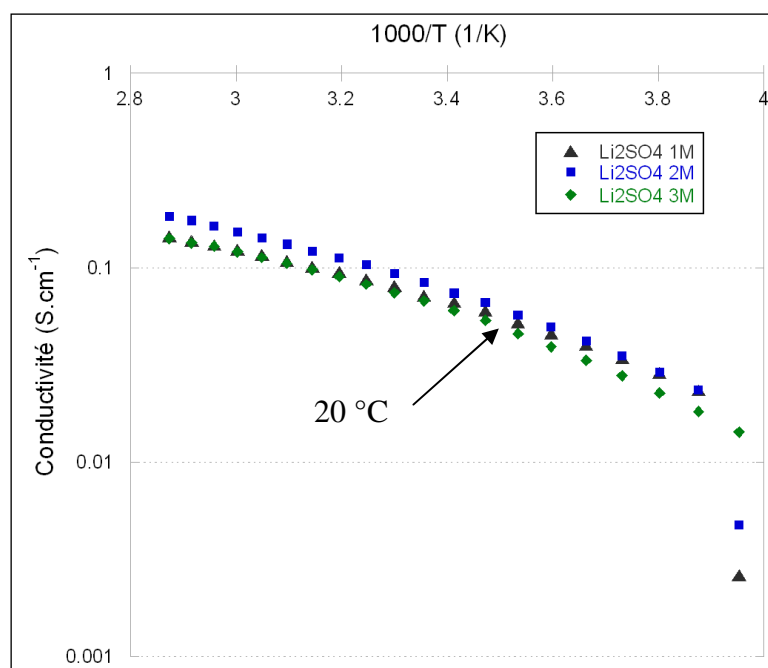


Figure 31 : Conductivité de Li_2SO_4 dans de l'eau en fonction de la concentration en sel.

La solution contenant 3M de Li_2SO_4 présente de bons résultats : une conductivité de $0,06 \text{ S.cm}^{-1}$ à 20°C et aucun phénomène de précipitation du sel ou de cristallisation de l'électrolyte n'est visible. Cette concentration sera retenue lorsqu'un électrolyte à base de Li_2SO_4 sera utilisé.

I. 2. 2. LiNO_3

Une augmentation continue de la conductivité des électrolytes eau + LiNO_3 est observée lorsque la concentration en LiNO_3 augmente entre 1M et 9M (Figure 32). Cette augmentation de conductivité est très importante pour les solutions allant de 1M à 5M, avec une conductivité à 20°C allant de $5,3 \cdot 10^{-2}$ à $1,2 \cdot 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$. L'augmentation observée entre 5M et 9M est beaucoup plus faible, d'un facteur 1,2 environ dans toute la plage de température. Seul l'électrolyte 1M présente une chute de conductivité notable à

basse température, avec une cristallisation de l'électrolyte à -15°C . Les solutions plus concentrées cristallisent à plus basse température, permettant leur utilisation dans une large plage de température. Pour des solutions de concentration 5M et 9M à 20°C , les conductivités sont de $0,14 \text{ S.cm}^{-1}$ et $0,17 \text{ S.cm}^{-1}$ respectivement. L'augmentation de conductivités obtenue avec LiNO_3 comparativement à Li_2SO_4 , est en partie associée aux plus fortes concentrations utilisées de 5 à 9M contre 3M au maximum pour Li_2SO_4 . Cela vient de la bonne solubilité de LiNO_3 et de la meilleure dissociation du sel, en effet l'acidité de HNO_3 est plus élevée que celle de H_2SO_4 .

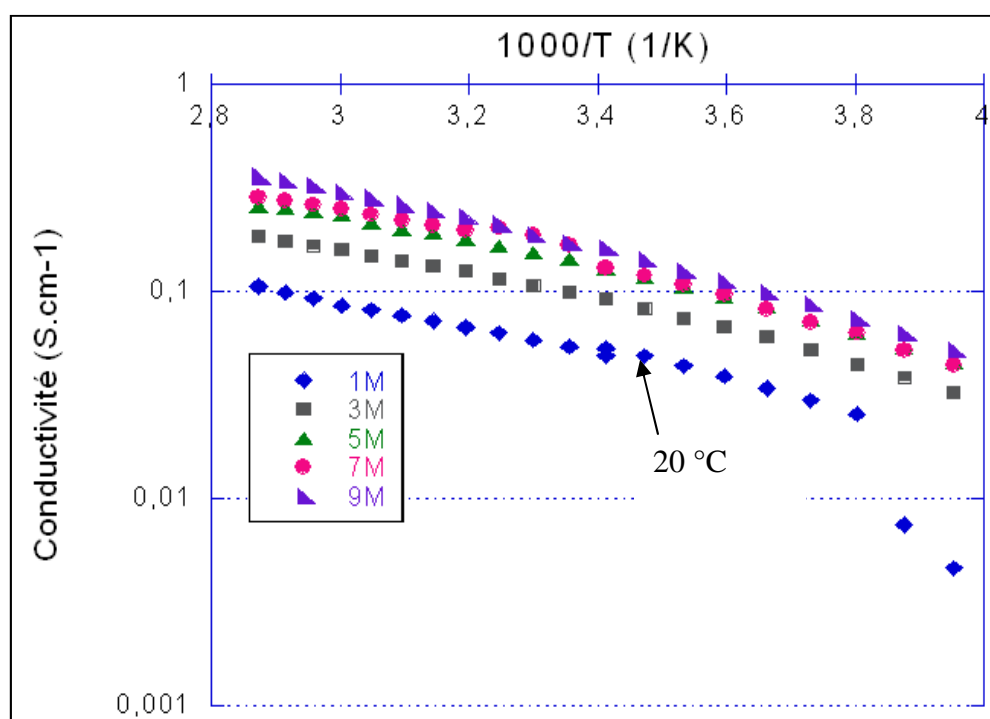


Figure 32 : Conductivité de LiNO_3 dans l'eau en fonction de la concentration en sel.

Comme les électrolytes qui seront utilisés peuvent l'être à différent pH dont la valeur va conditionner le choix des matériaux d'électrode utilisés, il est important d'étudier l'influence du pH sur la conductivité de l'électrolyte. C'est ce qui a été réalisé sur l'électrolyte {eau + LiNO_3 } (Figure 33) pour lequel HNO_3 a été ajouté dans la solution afin d'acidifier la solution.

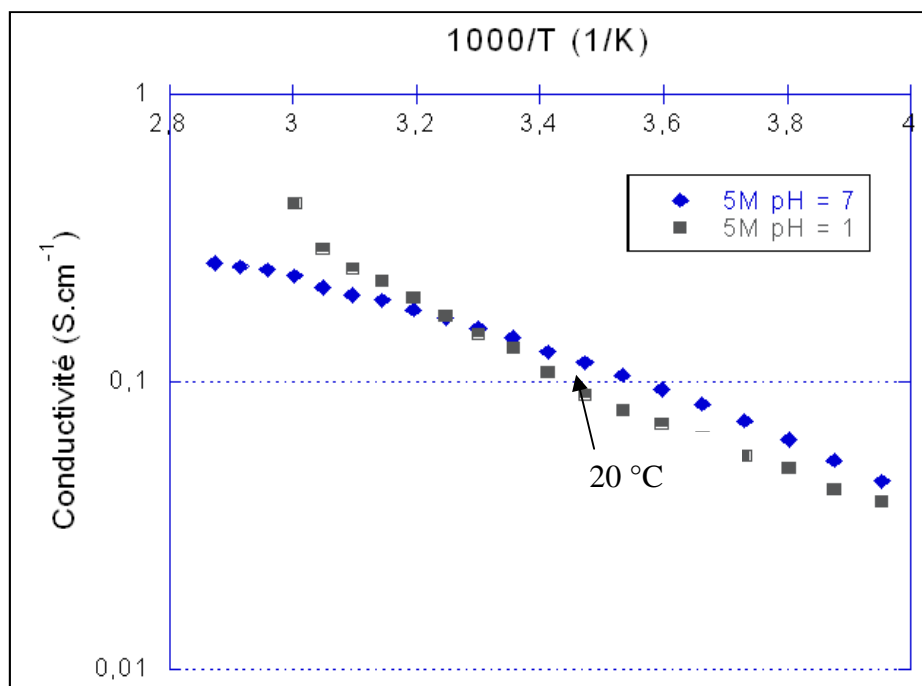


Figure 33 : Influence du pH sur la conductivité de LiNO_3 5M dans l'eau par ajout ou non de HNO_3 .

Les mesures ont été faites sur une gamme de températures comprises entre -20°C et 75°C . Nous avons constaté que pour des températures supérieures à 60°C , la conductivité de la solution acidifiée présente des points aberrants dus très certainement à l'évaporation de l'eau. L'apport d'ions, et essentiellement l'apport de protons, du fait de sa forte mobilité, permet d'augmenter légèrement la conductivité de la solution à haute température (entre 40°C et 60°C). Cependant cette augmentation est faible (de $0,042 \text{ S.cm}^{-1}$ à 20°C) du fait du faible nombre de porteurs de charge. A faible température, l'addition de HNO_3 induit une légère diminution de conductivité. En conclusion, HNO_3 peut être ajouté pour moduler le pH de l'électrolyte sans avoir d'influence importante sur les propriétés de conduction, il conduit simplement à une légère baisse de performances à froid et à température ambiante.

I. 2. 3. LiOH

Les solutions de LiOH ont été étudiées pour des concentrations comprises entre 1M et 5M (Figure 34). L'optimum de conductivité est obtenu pour une concentration de 3M, avec $0,17 \text{ S.cm}^{-1}$ à 20°C . Les conductivités obtenues pour une concentration de 5M sont nettement inférieures, sans doute du fait d'une viscosité très importante de l'électrolyte. L'augmentation de la concentration ne permet pas de compenser cette augmentation de viscosité. Si on regarde les performances à froid, une nette décroissance des conductivités est observée à -5°C et à -20°C pour des concentrations 3M et 1M respectivement.

Pour 5M, on n'observe pas cette chute brutale de conductivité à froid. Cette nette diminution de la conductivité est plutôt associée à la cristallisation de l'électrolyte car elle est observée pour les plus faibles concentrations en LiOH.

Lorsque des cellules en milieu basique seront réalisées dans la suite de l'étude, l'électrolyte utilisé sera LiOH pour une concentration 3M, ce qui correspond à un pH de 14,2, pour ces performances à haute température. Les performances à froid de l'accumulateur seront cependant limitées par l'utilisation de cet électrolyte, mais cette contrainte ne rentre pas dans l'objectif premier de la thèse.

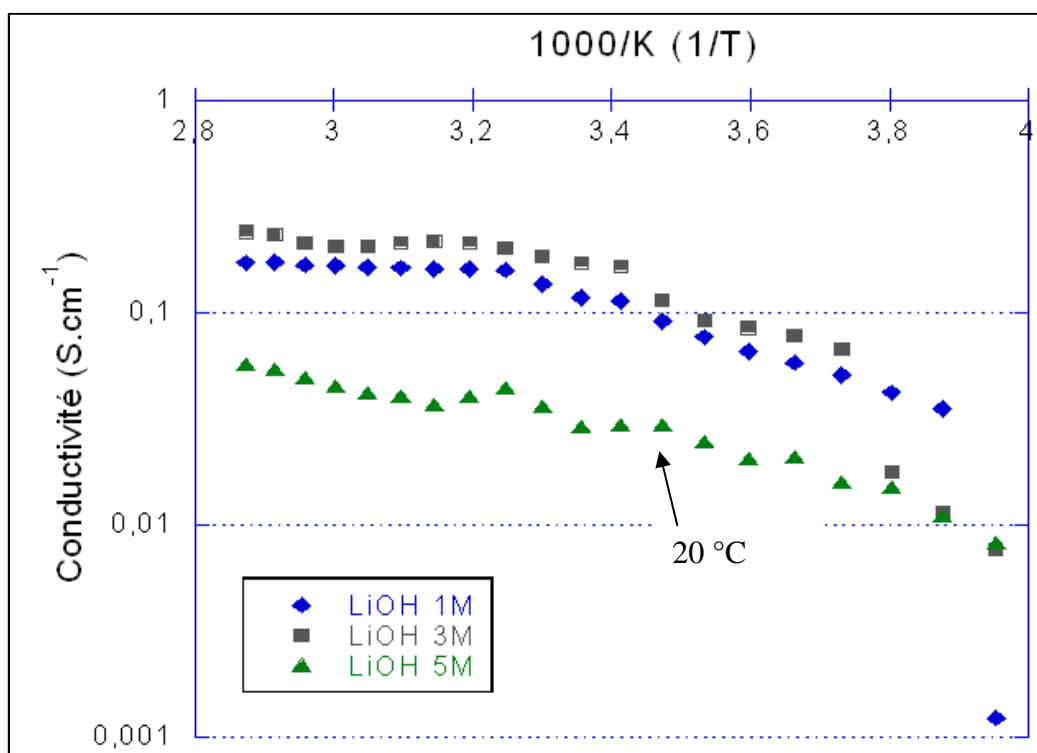


Figure 34 : Conductivité de LiOH dans l'eau en fonction de la concentration en sel.

I. 3. Conclusion

Les optima en tenant compte du rapport conductivité/coût, à 20°C, obtenus avec les différents électrolytes sont reportés dans le tableau 1.

Tableau 4 : Conductivité à 20°C.

Solution	Li ₂ SO ₄ (3M)	LiNO ₃ (5M)	LiOH (3M)
Conductivité (S.cm ⁻¹) à 20°C	0,06	0,14	0,17

- ⇒ Lorsque l'on travaillera à pH basique (=14), la solution LiOH 3M sera choisie comme électrolyte.
- ⇒ Dans le cas d'un pH neutre (= 6, 7), la solution choisie sera une solution de LiNO₃ à 5M.
- ⇒ Lorsque l'on travaillera à pH acide, la solution LiNO₃ sera choisie et elle sera acidifiée avec HNO₃ jusqu'au pH souhaité.

II Collecteurs de courant

Des études sont reportées dans la littérature sur la tenue des collecteurs de courant utilisés dans les batteries lithium-ion que ce soit le collecteur d'aluminium à l'électrode positive ou le collecteur de cuivre à l'électrode négative. Ces études ont montré que durant le fonctionnement de la batterie, les potentiels appliqués et le milieu électrolytique engendrent des phénomènes de passivation ou de corrosion des collecteurs de courant. Myung *et al.* ^[4] ont étudié ces phénomènes de passivation sur différents collecteurs de courant dans différents électrolytes organiques. Ils ont montré que les processus de passivation mis en jeu dépendent fortement du solvant, du sel de lithium utilisé et de la tension appliquée au collecteur. Zhang *et al.* ont aussi montré que la corrosion du collecteur de courant en aluminium joue un rôle important dans l'autodécharge d'une cellule Li/LiMn₂O₄ ^[5].

Peu d'auteurs se sont intéressés au comportement des collecteurs qu'ils utilisaient en électrolyte aqueux. Deux métaux sont couramment utilisés comme collecteur dans les batteries Li-ion aqueuse : le nickel et l'acier inoxydable pour des électrolytes neutres ou alcalins et avec comme sels LiNO₃ ou Li₂SO₄. Wang *et al.* ^[6] ont vérifié la tenue de leur collecteur de nickel dans une solution saturée de LiNO₃. Il détermine ainsi que leur collecteur ne se corrode pas jusqu'à 5,3 V *vs* Li⁺/Li. Du fait du peu d'informations disponibles dans la littérature, nous nous sommes intéressés à la tenue des collecteurs de courant que nous allons utiliser dans nos différents électrolytes.

Différents types de collecteurs sont utilisés suivant les technologies d'accumulateur. Comme indiqué ci-dessus, les collecteurs de courant utilisés pour les accumulateurs lithium-ion sont des feuillards d'aluminium de 15 à 20µm d'épaisseur à l'électrode positive, alors que le cuivre est utilisé comme collecteur de courant à l'électrode négative (feuillards de 9 à 12µm). Pour les accumulateurs alcalins, un collecteur en nickel, une mousse par exemple, est généralement utilisé pour sa tenue en milieu alcalin concentré.

Afin de pouvoir travailler en milieu très acide (pH = 1), nous nous sommes basés sur l'impact connu ^[5] de certains éléments chimiques utilisés dans certaines proportions afin d'augmenter la tenue à la corrosion de l'acier ^[7]. Ces éléments sont principalement :

- le chrome (Cr) qui pour une teneur supérieure à 11% permet de passiver la surface de l'acier.

- le molybdène (Mo) qui améliore la résistance à la corrosion dans les milieux acides réducteurs ou neutres en renforçant la stabilité de la couche passive.
- le nickel (Ni) a un effet positif pour la tenue en milieu sulfurique.
- le silicium (Si) assure une meilleure tenue dans les milieux acides et fortement réducteurs comme l'acide nitrique concentré.

En conséquence, nous avons sélectionné un acier inoxydable de type austénitique, plus précisément la nuance 316L dont la composition est la suivante : 0,03% C, 10,5 à 15 % Ni, 16 à 18% Cr, 2 à 2,5% Mo, 1% Si, 2% Mn, 0,04% P, 0,03% S et la balance en Fer.

Pour être sûr que les collecteurs que nous allons utiliser résistent au milieu électrolytique, nous avons mené une étude sur leur tenue électrochimique dans les différents milieux électrolytiques que nous envisageons.

II. 1. Les diagrammes de Pourbaix.

Dans un premier temps, en consultant les diagrammes de potentiel pH des métaux purs tel que Al, Ni ou Cu, la stabilité thermodynamique des collecteurs utilisant ces différents métaux a pu être obtenue.

Le diagramme de Pourbaix de l'aluminium ^[8] montre que pour un pH inférieur à 2,6, l'aluminium en milieu aqueux s'oxyde en Al^{3+} . Alors que pour $2,7 < pH < 12,8$, il se forme une couche d'alumine (Al_2O_3) solide qui passive l'aluminium en surface et le protège. Pour un $pH > 12,7$, l'aluminium s'oxyde en AlO_2^- soluble dans l'eau.

Le cuivre, quant à lui est stable dans l'eau pour différents pH, mais peut être passivé par l'oxygène dissous ^[9]. Le cuivre ne peut être utilisé que comme collecteur d'électrodes négatives.

Le nickel métal n'est pas stable dans l'eau pour un $pH < 6$ il s'oxyde en Ni^{2+} . Pour $pH > 6$, une couche de passivation se forme à sa surface. Cette passivation explique pourquoi le nickel est utilisé comme collecteur de courant pour les accumulateurs alcalins type NiCd et NiMH pour lesquels le pH est fréquemment supérieur à 14 ^[10].

II. 2. Etude par voltammétrie cyclique.

Les différents collecteurs de courant pressentis : aluminium, cuivre, nickel et acier inoxydable 316L, sous forme de feuilles et/ou de grilles, ont été caractérisés par voltammétrie cyclique en milieu aqueux concentré en sels aux différents pH, pH = 1, 6 et 14.

Pour réaliser les voltammétries cycliques, un montage à trois électrodes (cf chapitre techniques expérimentales) a été utilisé. L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée ECS ($E = 0,248\text{V vs ENH}$ à 25°C), la contre électrode est un fil de platine mis dans une allonge et l'électrode de travail est une électrode découpée dans le collecteur de courant. La vitesse de balayage est de 20 mV.s^{-1} pour toutes les expériences réalisées.

Pour l'évaluation des potentiels d'oxydation et de réduction, les valeurs suivantes de courant limite ont été utilisées : $i_{\text{ox}} = +0,02\text{ mA.cm}^{-2}$ et $i_{\text{red}} = -0,02\text{ mA.cm}^{-2}$. En milieu aqueux, les capacités d'électrodes sont généralement supérieures à 30 mAh.cm^{-2} . Si on considère une autodécharge d'environ 10% de la capacité de ses systèmes aqueux (perte d'environ 2 mAh.cm^{-2}) par un courant de $0,02\text{ mA.cm}^{-2}$, l'autodécharge se ferait en 150 heures soit 6 jours environ. Cette valeur, bien que très élevée, serait déjà un bon point de départ comme courant d'autodécharge admissible.

Quel que soit le collecteur de courant utilisé, la densité de courant a été déterminée par rapport à la surface géométrique du collecteur de courant et non à sa surface réelle. Le Tableau 5 récapitule les types de collecteur de courant testés.

Tableau 5 : Collecteurs de courants testés.

Matériau	Feuille	Grille
Aluminium	X	X
Cuivre	X	Non
Nickel	X	X
Acier Inoxydable 316L	X	X

II. 2. 1. pH = 6.

L'électrolyte choisi est {eau+LiNO₃ (5M)}, dont le pH est légèrement acide. A ce pH, les potentiels thermodynamiques d'oxydation et de réduction de l'eau sont respectivement de 3,86 V vs Li⁺/Li et 2,63 V vs Li⁺/Li.

Lors des premiers tests en voltammétrie cyclique, une première vague de réduction est observable sur les collecteurs de courant vers 3 V vs Li⁺/Li (Figure 35). Ce courant de réduction correspond à la réduction du dioxygène dissous dans l'électrolyte. Pour l'éliminer, de l'argon est mis à buller pendant 15 min, sous agitation magnétique, dans les différents électrolytes (Figure 35). Lors de l'étude par voltammétrie cyclique, l'agitation est arrêtée et le flux d'argon placé au dessus de la solution. Pour la suite de l'étude, ce protocole sera systématiquement employé afin de s'affranchir de la présence de l'oxygène.

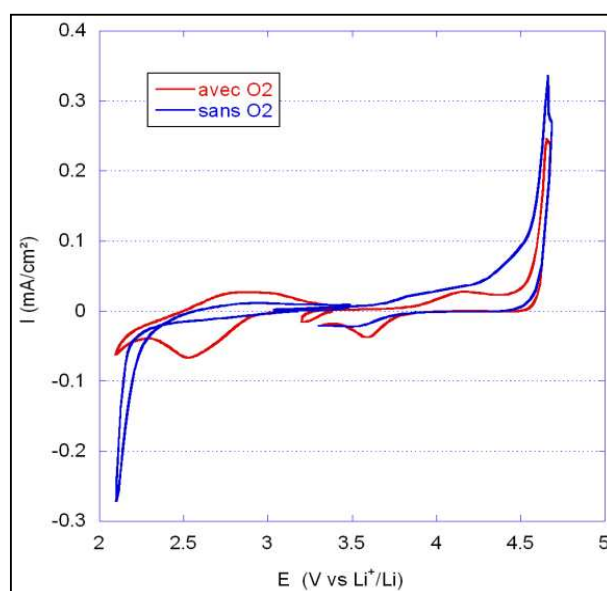


Figure 35 : Comparaison des réponses en voltammétrie cycliques sur acier inoxydable 316L (grille) dans LiNO₃ pH = 7 avec et sans O₂ (20mV.s⁻¹).

Dans un premier temps nous avons vérifié, par voltammétrie cyclique, les potentiels d'oxydation et de réduction de notre électrolyte {eau + LiNO₃ (5M)} sur une électrode de platine (Figure 36). En effet le platine étant inerte, il va nous permettre d'évaluer la fenêtre d'inactivité de l'électrolyte.

Sur platine, le potentiel d'oxydation de l'électrolyte est observé vers 4,5 V vs Li⁺/Li et le potentiel de réduction à 2,3 V vs Li⁺/Li.

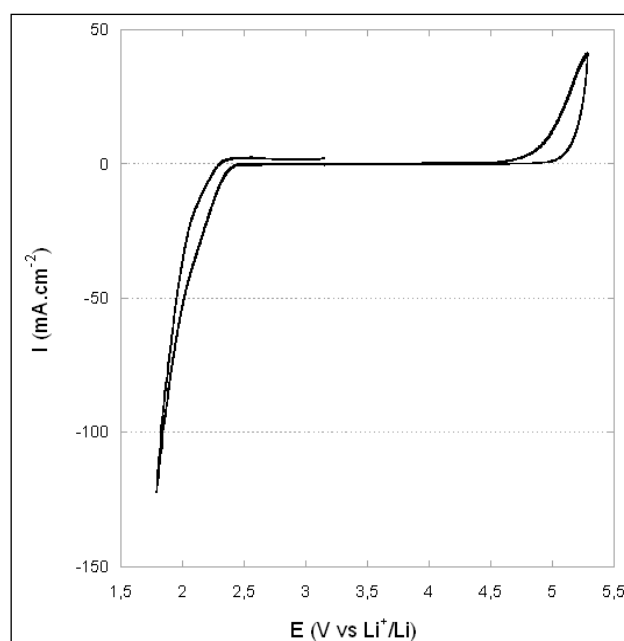


Figure 36 : Voltammétrie cyclique d'électrolyte {eau + LiNO_3 (5M)} sur une électrode de platine (20mV.s^{-1}).

Dans l'électrolyte {eau+ LiNO_3 (5M)}, l'eau et l'anion NO_3^- peuvent tout deux s'oxyder. Afin de discriminer entre ces deux oxydations, une voltammétrie a été effectuée dans l'électrolyte {eau + LiClO_4 (2,5M)} (Figure 37).

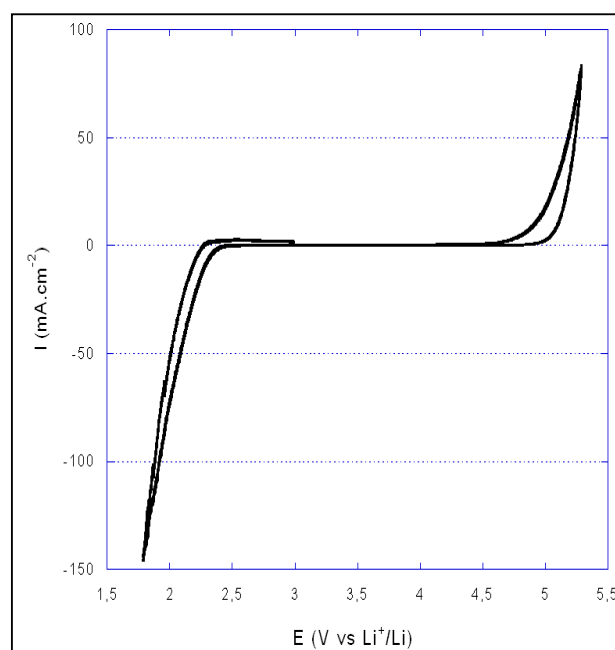


Figure 37 : Voltammétrie cyclique de l'électrolyte {eau + LiClO_4 (2,5M)} sur électrode de platine.

Pour cet électrolyte, le potentiel d'oxydation est obtenu à $4,45 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$, soit au même potentiel que pour l'électrolyte {eau+ LiNO_3 (5M)}. La présence de nitrate en solution n'induit donc pas une limitation de la stabilité en oxydation de l'électrolyte, et le

mur d'oxydation est bien dû à l'oxydation de l'eau. Les limites en réduction sont également identiques et associées à la réduction de l'eau. Des phénomènes de polarisation existent en oxydation et en réduction de 600 mV et de 350 mV respectivement, lorsque l'on compare les valeurs obtenues expérimentalement sur platine et celles thermodynamiques. Ils peuvent être dus à la présence d'une forte concentration en ions (NO_3^- , ClO_4^- , Li^+) qui modifie les phénomènes d'adsorption associés au transfert de charge.

Comme exemple d'allure de courbe obtenue pour la réponse électrochimique de l'électrolyte sur les collecteurs de courant, les voltamogrammes obtenus sur acier inoxydable, sous forme de grille ou de feuille, sont donnés dans la Figure 38.

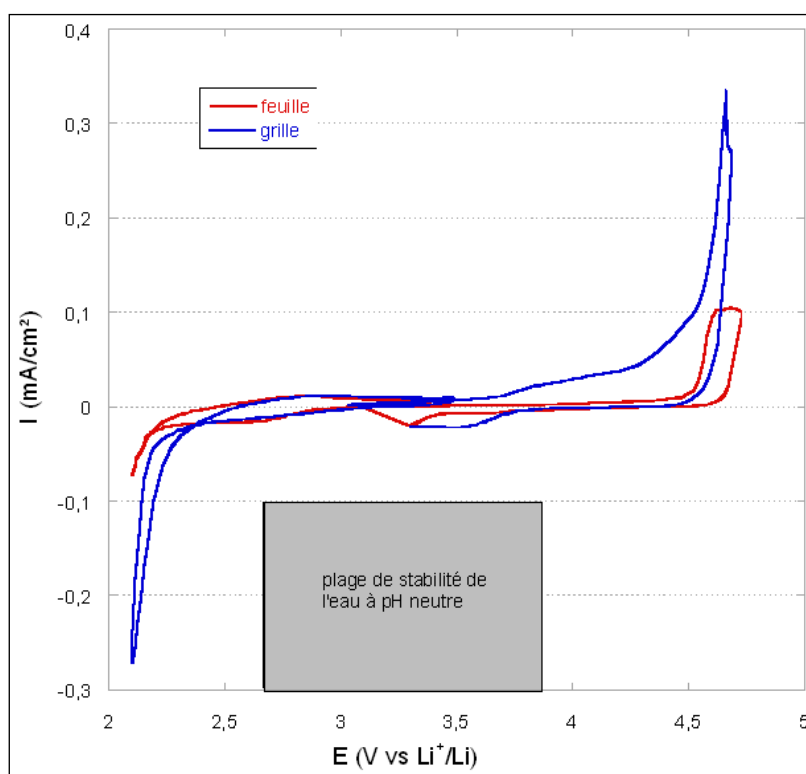


Figure 38 : Voltamogrammes de 2 collecteurs d'acier inoxydable 316L : une feuille et une grille dans LiNO_3 à pH = 7.

Les limites en potentiel obtenues pour l'ensemble des collecteurs sont données la Figure 39 pour une densité de courant de $\pm 0,02 \text{ mA.cm}^{-2}$.

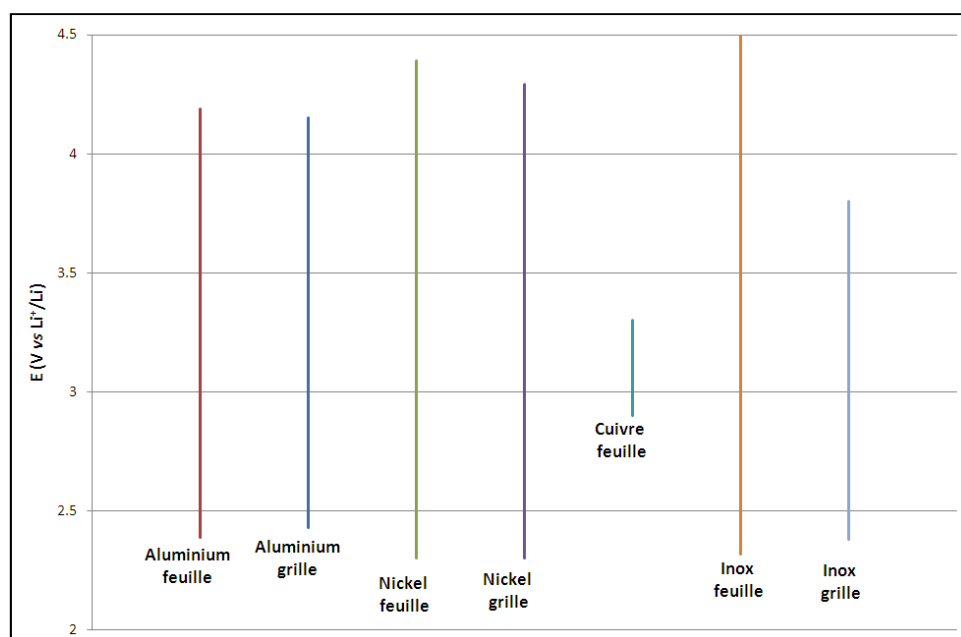


Figure 39 : Fenêtres de stabilité électrochimique dans LiNO₃ (5M) en potentiel des collecteurs de courants.

Les collecteurs de courant en nickel (feuille et grille) et acier inox (feuille) ont une fenêtre de stabilité élevée, supérieure à 2 V. Les potentiels d'oxydation et de réduction sur ces trois collecteurs de courant sont identiques aux valeurs obtenues sur platine, et sont, de ce fait, vraisemblablement associés à l'oxydation et à la réduction de l'électrolyte.

Zheng *et al.* ^[11] ont étudié la corrosion de l'acier inoxydable (nuance 316L) dans différents milieux contenant des sels de lithium, et ont montré que pour ce matériau il n'y avait pas de dégradations majeures ni de dépassement du film d'oxyde de surface.

Pour le collecteur en aluminium, le potentiel d'oxydation est de 4,1 V vs Li/Li⁺ et le potentiel de réduction est de 2,4 V vs Li/Li⁺. Comme pour les autres métaux, ces potentiels sont respectivement supérieur et inférieur aux potentiels thermodynamiques d'oxydation et de réduction de l'eau. Le courant de réduction associé à la réduction de l'eau, correspond à un potentiel légèrement supérieur à celui obtenu sur nickel et acier inoxydable, du fait sans doute d'une plus faible surtension de réduction de l'eau sur aluminium. En oxydation, le courant observé peut correspondre au dégagement d'oxygène mais nous ne pouvons pas écarter une oxydation du collecteur de courant par fragilisation de la couche d'alumine formée à sa surface par les nitrates présents en très forte concentration.

L'allure du voltamogramme observé sur la grille d'acier inoxydable est notablement différente. Avant le mur d'oxydation, observé pour un potentiel de 4,4 V vs Li/Li⁺, un

courant d'oxydation relativement important est observé dès 3,6 V *vs* Li/Li⁺. Cette différence pourrait être associée à un état de surface différent. L'état de surface de la grille semble moins stable en présence de LiNO₃ 5M, et une dépassement partielle du collecteur de courant pourrait être envisagée.

La feuille de cuivre, comme attendu, s'oxyde très facilement et ne peut être utilisée dans ce milieu.

Les feuilles et grilles en nickel et en aluminium présentent les mêmes propriétés électrochimiques, cependant, d'un point de vue pratique, nous verrons par la suite, qu'il est plus facile de réaliser des électrodes sur un feuillard en raison du procédé de fabrication des électrodes par enduction d'encre de matériaux actifs. Malgré l'intérêt de l'utilisation de grilles permettant un meilleur réseau conducteur au sein des électrodes, nos études se sont poursuivies sur les feuilles des différents matériaux.

Le nickel, l'acier inoxydable 316L et l'aluminium pourront être utilisés comme collecteurs de courant pour les batteries Li-ion avec un électrolyte aqueux dont le pH est autour de 6.

II. 2. 2. pH = 1.

L'électrolyte choisi est {eau+LiNO₃ (1M)} dans lequel a été ajouté de l'acide nitrique afin d'obtenir un pH de 1. A ce pH, les potentiels thermodynamiques d'oxydation et de réduction de l'eau sont respectivement de 4,22 V *vs* Li⁺/Li et 3,04 V *vs* Li⁺/Li.



Figure 40 : Collecteur de cuivre en milieu acide (pH = 1)

Les résultats montrent que le cuivre se corrode en milieu acide, il est oxydé dès le début de la voltampérométrie cyclique, ce qui peut être observé visuellement (Figure 40).

En milieu acide, le potentiel à l'abandon de l'électrode de travail en acier inoxydable est plus négatif, 3,3 V au lieu de 3,5 V *vs* Li⁺/Li en milieu neutre. Le mur d'oxydation débute à 4,20 V *vs* Li⁺/Li ce qui est très légèrement inférieur au potentiel thermodynamique d'oxydation de l'eau, et donc est relatif à l'oxydation du collecteur de courant.

Afin de déterminer l'influence de l'anion présent dans le milieu, la stabilité électrochimique du collecteur en inoxydable 316L a également été évaluée dans Li₂SO₄ à pH = 1, le milieu ayant été acidifié par ajout de H₂SO₄. Le potentiel d'oxydation est identique dans les deux milieux, la nature de l'anion ne semble donc pas avoir d'influence

sur l'oxydation du collecteur en acier inoxydable 316L. Par contre, la réduction des protons a lieu à un potentiel légèrement plus négatif en présence de Li_2SO_4 , ce qui pourrait être lié à un état de surface de l'acier inoxydable 316L différent ou à des phénomènes d'adsorption différents (Figure 41).

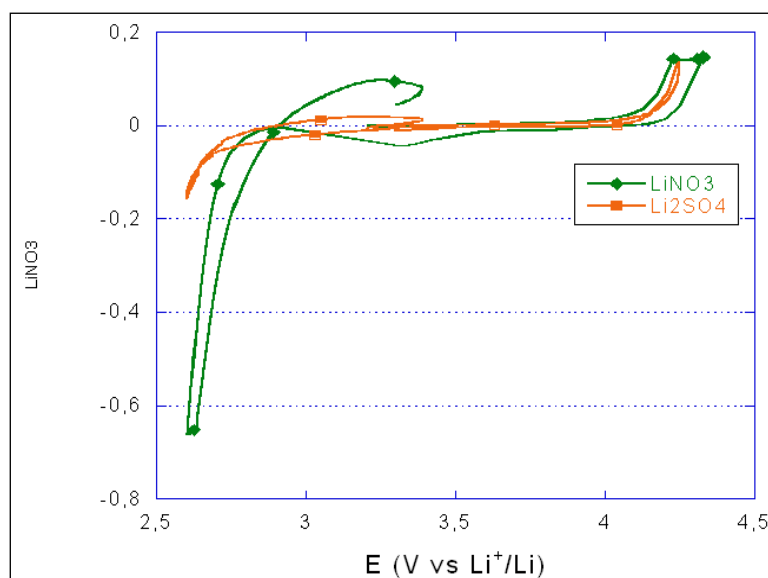


Figure 41 : Voltammétries cycliques obtenues pour un collecteur en acier inoxydable (feuille) dans LiNO_3 et Li_2SO_4 à $\text{pH} = 1$.

Dans ce milieu acide concentré, seul l'acier inoxydable pourra être utilisé.

II. 2. 3. pH = 14.

L'électrolyte utilisé est LiOH à 3M afin d'avoir une solution de pH proche de 14. En s'appuyant sur les diagrammes de potentiel pH , les collecteurs en aluminium et en cuivre sont écartés car ces matériaux ne sont pas stables en milieu alcalin. A ce pH , les potentiels thermodynamiques d'oxydation et de réduction de l'eau sont respectivement de 3,44 V vs Li^+/Li et 2,21 V vs Li^+/Li .

Graydon *et al.* ^[12] ont montré que le nickel se recouvre d'un oxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en milieu basique qui protège le nickel de l'oxydation.

Le voltamogramme du collecteur de nickel montre un mur en réduction indiquant la réduction des protons à 2,16 V vs Li^+/Li (-0,8 V vs ENH), proche du potentiel thermodynamique. En oxydation, la vague observée à 3,6 V (vs Li^+/Li) peut être attribuée à l'oxydation des oxydes de surface du nickel au degré d'oxydation +II, en oxydes de nickel de degré d'oxydation + III. Il s'agirait de l'oxohydroxyde de nickel NiOOH

correspondant au couple $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$. L'oxydation de l'eau ayant lieu à plus haut potentiel (Figure 42).

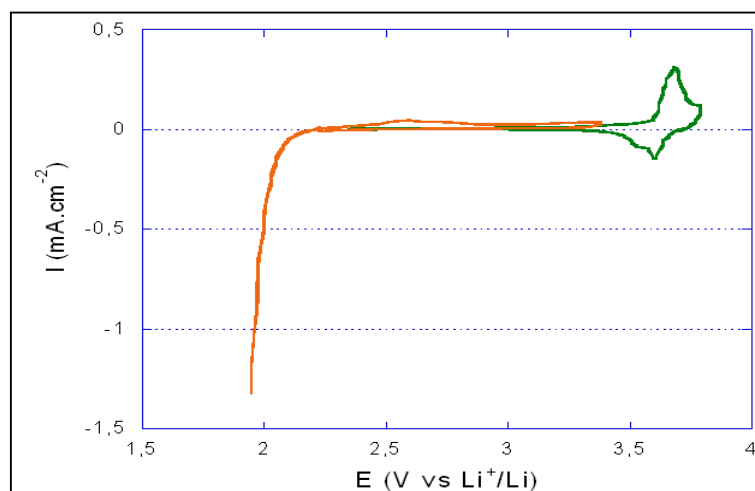


Figure 42 : Voltammétrie cyclique d'un collecteur de nickel (feuille) dans LiOH à pH = 14.

Pour le collecteur d'acier inoxydable 316L, le comportement en milieu LiOH est beaucoup plus complexe, en effet il est connu que l'acier inoxydable se passive et se dépassive en milieu LiOH en fonction du potentiel appliqué, du traitement de surface, de la température et de la concentration en LiOH ^[11]. Le mur d'oxydation observé est sans doute associé à la dépassivation de l'acier inoxydable qui a lieu dans nos conditions expérimentales à 3,31 V vs Li^+/Li . En effet ce potentiel est légèrement inférieur au potentiel thermodynamique d'oxydation de l'eau à pH = 14 (3,44 V vs Li^+/Li). Les fenêtres de stabilité électrochimique des collecteurs en acier inoxydable et en nickel sont présentées sur la figure 14 (limite en en courant $\pm 0,02 \text{ mA.cm}^{-2}$).

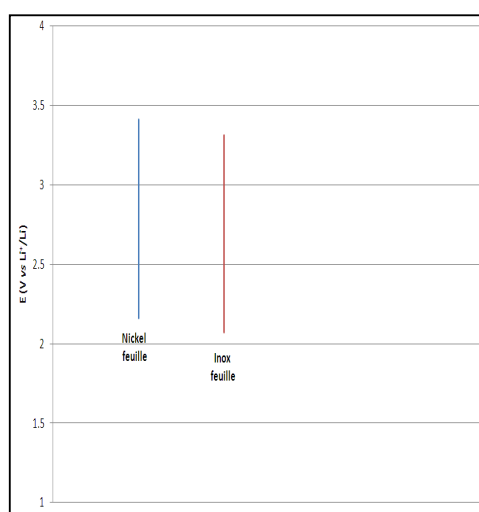


Figure 43 : Fenêtre de stabilité électrochimique des collecteurs de courants dans LiOH (3M) pH = 14.

Le potentiel anodique limite sur nickel est en fait celui associé à l'oxydation du nickel II en nickel III qui ne change à priori que l'état de surface de l'électrode. Compte tenu que ce processus s'adresse uniquement au nickel de surface, l'utilisation de ce collecteur dans ces conditions peut être envisagée. Par contre pour l'acier inoxydable 316L, on observe une dépassivation à 3,35 V vs Li^+/Li qui a priori ne permet pas d'utiliser cette nuance en milieu LiOH 3M, du moins pour une électrode positive présentant un potentiel de fonctionnement proche de cette valeur, il pourrait néanmoins être envisagé comme collecteur de courant avec des matériaux de positives travaillant à plus bas potentiel, (inférieur à 3,2 V vs Li/Li^+). Concernant la valeur des potentiels en réduction, ils sont associés à la réduction de l'eau. Par rapport à la valeur thermodynamique, on observe des phénomènes de surtension qui décalent les potentiels vers des valeurs plus cathodiques, d'environ 150 mV et 50 mV pour l'acier 316L et le nickel respectivement.

Nos mesures sont bien évidemment cohérentes avec le fait que le nickel soit classiquement utilisé en milieu alcalin et présente une bonne stabilité électrochimique dans ce milieu très agressif.

II. 3. Étude de vieillissement des collecteurs de courant

Des expériences ont donc été menées pour étudier la tenue des collecteurs de courant dans différents électrolytes aqueux sans passage de courant. Nous avons choisi de mener cette étude directement sur des électrodes composites comprenant le matériau actif, cela afin de pouvoir simultanément vérifier la tenue de la couche active.

II. 3. 1. Collecteur de nickel

Concernant le collecteur de courant en nickel, recouvert d'une électrode de LiFePO_4 , il se corrode dans l'électrolyte LiNO_3 (5M) à 55°C sur une durée de 1 mois. La Figure 44 montre l'état du collecteur de courant dans cette solution eau + LiNO_3 (5M). Malgré la présence d'un film protecteur, Kapton[®], mis sur la face arrière de l'électrode en contact direct avec la solution, la corrosion du collecteur a bien lieu. Ce phénomène de corrosion n'avait pas été observé lors de l'étude par voltammétrie cyclique à température ambiante, mais les conditions employées ici sont nettement plus sévères avec un mois d'essai et un facteur d'accélération important lié à l'augmentation de la température qui peut activer d'autres phénomènes de dégradation.

Cependant, pour les autres solutions aqueuses et de sel Li_2SO_4 1M ou LiOH 3M, aucune corrosion du collecteur n'est observée.



Figure 44 : Photographie d'une l'électrode de Nickel-LiFePO₄ (côté collecteur de courant) ayant séjourné un mois dans une solution d'eau + LiNO₃ (5M) à 55°C.

II. 3. 2. Collecteur en acier inoxydable.

Le collecteur de courant en acier inoxydable (nuance 316L), recouvert d'une électrode de LiFePO₄, comme le collecteur de nickel, se corrode dans l'électrolyte LiNO₃ (5M) lorsqu'il est stocké à 55°C sur une durée de 1 mois. La Figure 45 montre l'état du collecteur de courant dans cette solution.

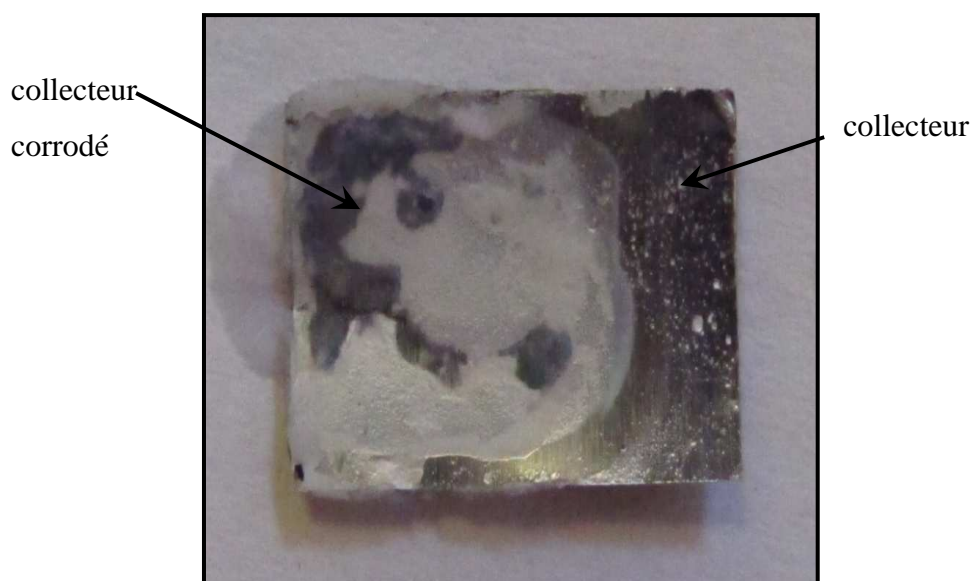


Figure 45 : Photographie d'une l'électrode de-LiFePO₄ sur collecteur acier inoxydable 316L ayant séjourné un mois dans une solution d'eau + LiNO₃ (5M) à 55°C.

La même raison que celle évoquée pour les collecteurs de nickel peut être donnée. Cette corrosion est sans doute liée à la présence des ions NO₃⁻ en forte concentration. En effet l'utilisation d'un électrolyte utilisant Li₂SO₄ (1M) n'induit pas de phénomène de corrosion sur 1 mois.

Le milieu LiNO₃ (5M) est donc corrosif à 55°C pour l'acier inoxydable.

II. 3. 3. Collecteur en Aluminium

Avec un collecteur de courant en aluminium, nous n'observons aucune dégradation du collecteur de courant que ce soit en électrolyte acide ou neutre. Il n'y a aucune trace de corrosion du collecteur et cela quel que soit le milieu.

II. 4. Conclusion

Un collecteur en nickel est parfaitement adapté pour les électrodes tant positives que négatives en milieu neutre ou alcalin. En effet sa plage de stabilité électrochimique est très large (jusqu'à 2,1 V vs Li^+/Li en milieu neutre), du fait de la formation d'oxydes de surface stables. La corrosion de ce collecteur est cependant observée à chaud en milieu LiNO_3 5M, alors qu'en utilisant une solution de Li_2SO_4 1M aucune corrosion n'est observée.

Le collecteur en acier inoxydable est le seul collecteur qui ne s'oxyde pas ou très peu dans la plage de potentiel utilisé pour l'étude de voltammétrie cyclique dans les trois milieux étudiés (pH = 1, 6 et 14), il peut donc être utilisé comme collecteur de courant. Cependant nous avons observé qu'à chaud, en milieu LiNO_3 (5M), le collecteur est corrodé ce qui n'est pas le cas dans une solution à base de Li_2SO_4 1M.

Par la suite, pour éviter un trop grand nombre de formulations d'électrode (elles doivent être adaptées pour chaque collecteur de courant notamment pour la problématique d'adhésion), lorsque le matériau d'insertion utilisé aura un potentiel adapté à un milieu basique, l'aluminium ne sera pas utilisé comme collecteur de courant. Dans le cas où le matériau d'insertion ne peut être utilisé qu'en milieu neutre ou acide, nous utiliserons des collecteurs en nickel, acier inoxydable ou aluminium.

Après avoir vérifié la tenue des collecteurs de courant, nous avons étudié les matériaux d'insertion pouvant fonctionner en milieux aqueux. Afin de connaître et vérifier les performances des matériaux actifs que nous utilisons, il y aura toujours une étape de validation du matériau étudié en électrolyte organique nécessitant la mise en œuvre d'une électrode composite. Celle-ci est effectuée en faisant une encre de formulation standard 80 : 10 : 10 en matériau actif : carbone : PVdF que nous enduisons sur une feuille d'aluminium. Cette électrode sera donc testée en milieu organique avec un électrolyte standard (EC – PC – DMC (1 : 1 : 3 ratio volumique) LiPF_6 (1M)). Puis, nous présenterons le travail de formulation effectué sur les 3 matériaux d'insertion du lithium sélectionnés.

III L'électrode positive : LiFePO_4 .

Pour qu'il n'y ait pas de réaction d'oxydation de l'électrolyte aqueux sur l'électrode positive, le matériau actif doit se trouver dans le domaine de stabilité électrochimique de l'électrolyte. Sur la Figure 46 est représenté le diagramme thermodynamique de stabilité de l'eau sur lequel sont reportés certains des matériaux d'insertion du lithium intéressants pour notre application.

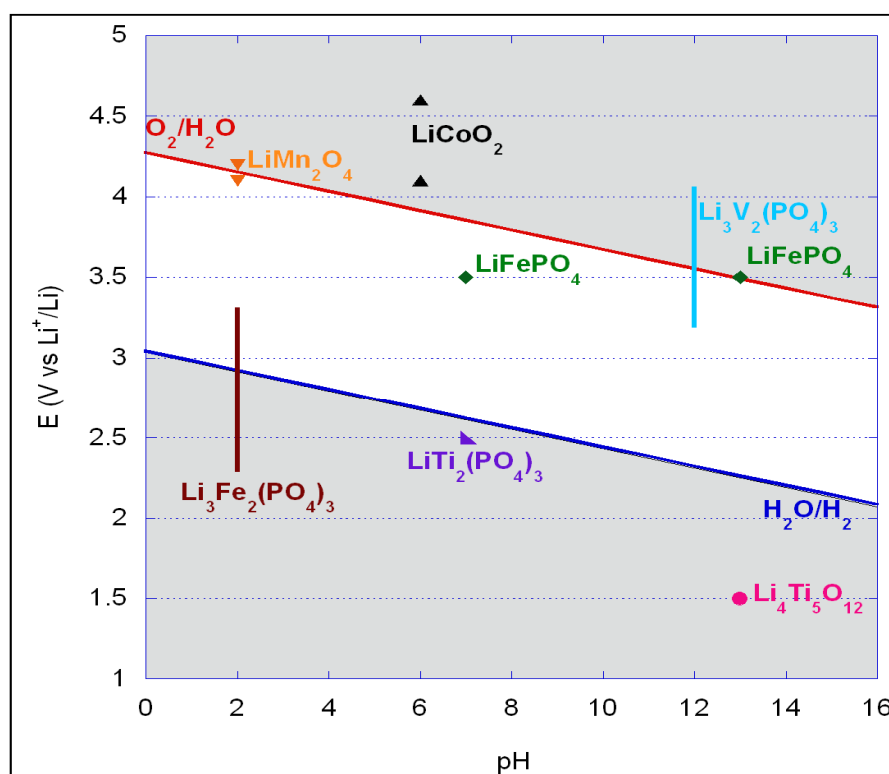


Figure 46 : Diagramme de stabilité de l'eau avec le positionnement en potentiel de certains composés d'insertion du lithium.

Ce diagramme nous conduit à privilégier deux matériaux d'insertion comme électrode positive : LiFePO_4 et LiMn_2O_4 . LiFePO_4 sera préféré car il se situe dans le domaine de stabilité de l'électrolyte aqueux sur l'ensemble de la gamme de pH. Cependant, son potentiel de fonctionnement est relativement bas par rapport à celui de LiMn_2O_4 , ce qui conduira à une tension d'accumulateur Li-ion plus faible.

III. 1. Formulation.

III. 1. 1. Etat de l'art.

Pour obtenir une électrode composite d'accumulateur de type Li-Ion, il faut enduire un mélange (appelé encre) contenant le matériau actif sur un collecteur de courant. Cette encre est une solution, plus ou moins visqueuse, contenant le matériau actif (ex LiFePO_4 , LiMn_2O_4 ), un ou des conducteurs électroniques (différents types de carbone en général), pour assurer la conduction électronique, et un ou des liants d'électrodes assurant la cohésion de celle-ci. Le tout est dispersé dans un solvant (Figure 47).

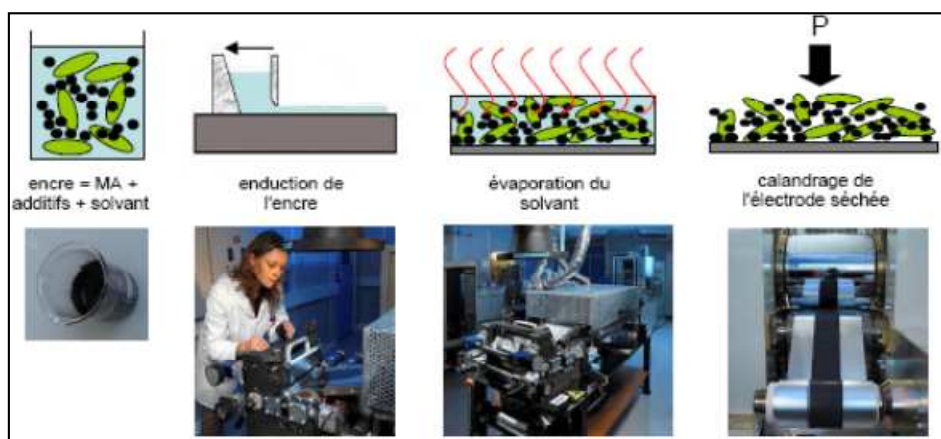


Figure 47 : Fabrication d'une électrode composite au laboratoire CEA-LMB ^[13].

De nombreux travaux ont porté sur l'optimisation des performances des électrodes de type LiFePO_4 , les recherches se sont orientées sur le matériau actif, sur l'enrobage de celui-ci afin d'augmenter sa conduction électronique et sur l'optimisation de la taille des particules (cf partie biblio II 2 1 5). Mais des travaux récemment menés montrent qu'il est tout aussi important de contrôler la morphologie et la microstructure de l'électrode ^[14]. Ainsi contrôler la formulation de l'électrode s'avère cruciale pour obtenir les meilleures performances du matériau actif.

Il existe deux voies de formulation pour les électrodes Li-Ion. La première, qui est la plus ancienne, est la formulation en milieu organique. Elle est majoritairement utilisée au jour d'aujourd'hui dans la fabrication des électrodes positives. Elle met en œuvre comme solvant la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) qui est classé CMR (cancérogène, mutagène, reprotoxique) depuis 2010. Des recherches sont donc menées depuis quelques années afin de remplacer ce solvant organique par d'autres solvants organiques moins

toxiques et de l'eau. C'est la deuxième voie de formulation pour les électrodes. Des recherches ont été menées au sein du Laboratoire des Matériaux pour Batteries (LMB) par W. Porcher^[15] et C. Fongy^[13] afin de mettre au point des formulations en voie aqueuse standard pour les matériaux LiFePO_4 ^[13, 15] et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ^[13].

Nous avons mené en parallèle des études sur les deux types de formulation, organique avec comme liant du Polyfluorure de Vinylidène (PVdF) pour nous servir de référence et aqueuse avec de la CMC (carboxy méthyl cellulose) ou du PAA (poly(acide acrylique)). De plus les formulations mises au point, à ce jour, sont utilisées pour des collecteurs d'aluminium qui ne peut pas être utilisés en électrolytes alcalins. Nous avons donc effectué une étude afin d'adapter ces formulations pour réaliser des dépôts sur d'autres collecteurs que l'aluminium, à savoir des électrodes en acier inoxydable et en nickel. La difficulté majeure est de garantir une bonne adhésion de la couche enduite sur le collecteur de courant.

Pour ce matériau nous nous sommes basés sur des formulations préexistantes au laboratoire, à savoir (les pourcentages donnés sont des pourcentages massiques) :

- 92 % de matériau actif ;
- 4 % de matériau conducteur électronique ;
- 4 % de liant polymère.

Que l'on soit en milieu aqueux ou organique, le matériau conducteur électronique utilisé est le noir de carbone. Ce matériau est très pulvérulent et peut se trouver sous différentes formes. Les carbones utilisés dans les électrodes seront un mélange de Super P[®] (SP – Timcal) et de fibres dites VGCF (Vapor Growth Carbon Fiber, fournisseur : Showa denko). Ces matériaux sont connus pour avoir une forte conductivité électronique et une grande surface spécifique ($62 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour le super P[®] et $37 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour VGCF)^[16] permettant une percolation électronique pour de faibles pourcentages de carbone ajouté.

Concernant le liant polymère, celui-ci dépend du milieu de dispersion de l'encre. En milieu organique du PVdF sera utilisé, en milieu aqueux deux types de liants sont utilisés :

- la Carboxyméthylcellulose (CMC) et l'Acrylonitrile-Butadiène-Rubber (NBR) dans différentes proportions ;
- l'acide polyacrylique (PAA).

De nombreux travaux ont porté sur le développement de polymères solubles dans l'eau afin d'éliminer le solvant organique, ayant un coût non négligeable, et d'améliorer la sécurité des personnes exposées ^[17-20]. Le PVdF est déjà parfois substitué au niveau industriel pour les électrodes négatives à base de graphite ^[21] par exemple par des mélanges CMC et élastomères, tandis que des études sont en cours pour l'élaboration d'électrode positive ^[22]. Le mélange de CMC et de latex de styrène-butadiène (SBR), en suspension dans l'eau, est le plus reporté comme substitut du PVdF pour des formulations en voie aqueuse. Le SBR confère une bonne flexibilité à l'électrode et la CMC joue le rôle d'épaississant et empêche la sédimentation des particules de graphite dans l'encre ou lors du séchage ^[23]. Buqa *et al.* ont montré que des électrodes négatives liées avec 5% massique de SBR et 5% massique de CMC ou une autre combinaison des deux liants (formulation aqueuse) présentaient les mêmes propriétés en cyclage que les électrodes avec 10% en masse de PVdF (formulation organique) ^[18]. Dans le cas de l'utilisation de CMC, la perte de capacité associée à des phénomènes irréversibles (formation de la couche de passivation) lors des premiers cycles était moindre, pour une électrode de graphite, en comparaison des performances obtenues avec le PVdF comme liant ^[18, 24].

Pour la suite de l'étude, nous avons choisi d'étudier l'utilisation de 3 liants pour nos électrodes : une formulation d'encre organique à base de PVdF en tant que référence, bien que ce liant soit hydrophobe et risque de poser des difficultés d'imprégnation en électrolyte aqueux, et 2 formulations d'encres aqueuses avec respectivement le mélange CMC/NBR et le PAA. Pour notre étude, le PVdF a été utilisé pour des formulations organiques, alors que pour la voie aqueuse nous avons utilisé un mélange CMC/NBR ou du PAA.

III. 1. 2. Caractérisation du matériau actif utilisé.

Le matériau LiFePO_4 est un matériau qui est étudié en milieu organique depuis 1997. Au laboratoire LMB, de nombreux travaux menés depuis 2001 ont permis d'optimiser ce matériau pour l'intégrer dans une électrode fonctionnelle en milieu organique. Ce matériau présente une capacité théorique de 170 mAh.g^{-1} et sa mise en œuvre au sein du laboratoire permet d'obtenir une capacité spécifique de 165 mAh.g^{-1} environ ^[15]. Le LiFePO_4 utilisé dans le cadre de cette thèse a été synthétisé au CEA par voie solide ^[25]. Le LiFePO_4 obtenu est un composite $\text{LiFePO}_4\text{-C}$, car durant la synthèse un enrobage de carbone des grains de matériau actif est effectué. Cet enrobage permet d'augmenter la conductivité électronique intrinsèque du matériau actif ^[13]. Par la suite, à

chaque fois que le terme « phosphate de fer » ou « LiFePO_4 » sera utilisé, il désignera le composite $\text{LiFePO}_4\text{-C}$.

Dans un premier temps nous avons décidé de vérifier les propriétés intrinsèques de notre matériau en milieu organique. Pour cela une encre de composition : matériau actif – $\text{SP}^{\text{®}}$ – PVdF respectivement de 80-10-10 a été préparée et enduite à $100\mu\text{m}$ sur un collecteur de courant en aluminium. Des électrodes ont été découpées puis comprimées à l'aide d'une presse, puis assemblées en piles bouton face à du lithium métal. Le pressage permet de réduire et de contrôler la porosité de l'électrode en permettant d'obtenir à la fois une percolation électronique par mise en contact d'un maximum de grains de conducteurs électroniques et aussi une percolation ionique en préservant une porosité suffisamment ouverte n'empêchant pas l'imprégnation de l'électrolyte au sein de l'électrode. L'électrolyte utilisé est un mélange ternaire de carbonates ($\text{EC} - \text{PC} - \text{DMC}$ (1 : 1 : 3) + LiPF_6 (1M)). Les résultats obtenus montrent que les meilleures performances sont obtenues lorsque l'électrode présente une porosité de 36%. En milieu organique notre matériau présente une capacité en décharge à régime C/10 de 126 mAh.g^{-1} , ce qui reste relativement faible par rapport aux performances standard (160 mAh.g^{-1} lorsque le test est optimisé), mais l'objectif de cette étude ne résidait pas dans l'optimisation de la formulation et de la structure de l'électrode, mais bien dans l'obtention d'une électrode de « référence ».

Une fois les propriétés intrinsèques du matériau actif vérifiées en milieu organique, nous avons utilisé ce matériau pour fabriquer des électrodes avec des collecteurs en nickel, en acier inoxydable ou en aluminium afin de le faire fonctionner en milieu aqueux. Cependant, avant de tester électrochimiquement nos électrodes, nous avons évalué l'adhésion de nos couches actives sur les collecteurs de courant.

III. 2. Adhésion sur différents collecteurs de courant.

Avant de pouvoir tester une électrode dans un électrolyte, il faut s'assurer de la bonne cohésion de la couche composite contenant le matériau actif sur le collecteur de courant. Si cela n'est pas le cas, en cas d'adhésion partielle, une résistance d'interface importante va apparaître, ce qui va avoir un impact très négatif sur le fonctionnement de l'électrode. Dans le cas d'une absence d'adhésion sur le collecteur de courant, l'évaluation des performances de l'électrode ne peut se faire sans maintien mécanique de la couche active.

L'adhésion entre la couche active et le collecteur dépend des propriétés physicochimiques du matériau d'insertion, des carbones et des liants utilisés. L'étape de pressage permettant d'obtenir une porosité optimale pour le bon fonctionnement de l'électrode (aux environs de 36% pour les électrodes de LiFePO_4), induit souvent des problèmes de perte d'adhésion entre la couche active et le collecteur de courant. Lors de la compression de l'électrode, une pression est appliquée verticalement à l'électrode. Cette force génère des contraintes tangentielles qui peuvent cisailer la couche de matériau actif allant jusqu'à provoquer une rupture au niveau de la zone la plus fragile qui est l'interface collecteur/couche active. Pour éviter la décohésion de la couche active sur cette étape, il faut donc s'assurer au préalable que la cohésion existant entre cette couche active et le collecteur est suffisamment élevée pour supporter ces contraintes sans dommage.

Plusieurs méthodes et essais normalisés existent pour quantifier l'adhérence d'une couche sur un substrat, en particulier la mesure de la force nécessaire pour décoller un plot d'électrode du substrat, nommée méthode d'adhérence par traction.

Dans notre étude, nous avons choisi de retenir une autre méthode normalisée dite test de quadrillage au peigne. Il s'agit d'entailler la couche en petits carrés à l'aide d'un peigne et de mesurer l'adhérence en quantifiant les dommages, c'est-à-dire de comptabiliser le nombre de carrés endommagés. Le peigne est appliqué manuellement sur la couche enduite. Sur la Figure 48 a) les carrés dessinés avec le peigne ne sont pas endommagés et leur bords sont nets ce qui traduit une bonne adhérence entre la couche active et le collecteur. Sur la Figure 48 b), les carrés dessinés avec le peigne sont endommagés et leurs bords émoussés, signe d'une mauvaise adhérence électrode/collecteur.

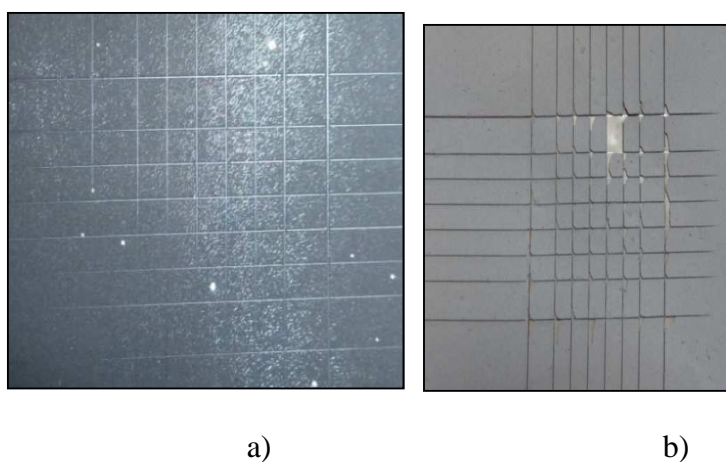


Figure 48 : Test du peigne sur des électrodes enduites sur un collecteur de courant. a) bonne adhérence électrode/collecteur de courant b) mauvaise adhérence électrode/collecteur de courant.

Différentes électrodes à base de LiFePO_4 ont été fabriquées en changeant soit le liant soit le collecteur de courant (acier inoxydable, nickel ou aluminium dans tout les cas sous forme de feuille). Le taux moyen de liant pour les électrodes avec du PVdF ou de la CMC est de 4% en masse, alors que pour celles contenant du PAA, le taux moyen de liant est de 10% en masse. Lors de la formulation d'une encre avec du PAA, pour obtenir une bonne dispersion nous avons dû augmenter la teneur en liant, sans un taux de 10%, l'encre n'était pas homogène et n'adhérait pas au collecteur.

Les résultats de la méthode par quadrillage, pour des électrodes non pressées, sont présentés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Résultats des tests de la méthode par quadrillage sur différentes électrodes non pressées formulées en voie organique (avec PVdF) et en voie aqueuse (avec CMC ou PAA) (en pourcentage de carrés endommagés) (électrodes non pressées)

Collecteur \ Liant	PVdF 6020 (4%_m)	CMC/NBR (4%_m)	PAA (10%_m)
Aluminium	8%	0%	NON TESTE
Nickel	30%	4%	0%
Acier inoxydable	40%	30%	4%

Si l'on s'intéresse à l'effet de la nature du liant, le PVdF 6020 induit de manière générale une adhésion moins forte entre la couche active et le collecteur par rapport à la CMC et au PAA. Il ne paraît adapté que pour l'aluminium, ce qui est en accord avec son utilisation standard dans le cas des électrodes positives Li-Ion commerciaux. La CMC permet une meilleure cohésion entre l'électrode et le collecteur de courant que le PVdF et ce quel que soit le collecteur. Notons les très bons résultats obtenus avec le PAA sur ce paramètre d'adhésion, ce liant étant le seul à permettre, dans nos conditions expérimentales, une adhésion suffisante sur acier inoxydable. Il faut cependant noter qu'un pourcentage plus élevé de ce liant (10%) peut induire une perte de performances électrochimiques des électrodes, probablement du à un recouvrement partiel isolant des grains de matériau actif.

Les collecteurs de courant sont généralement recouverts d'oxyde, de ce fait cette meilleure adhésion par rapport au PVdF est sans doute due à la possibilité de mettre en place des liaisons hydrogène entre la CMC ou le PAA et les oxydes de surface.

Pour une électrode déposée sur un collecteur en aluminium, la méthode du quadrillage montre que les 2 liants testés PVdF et CMC/NBR permettent d'obtenir une

bonne adhésion de l'électrode, même si les résultats sont légèrement moins bons avec le PVdF.

Pour le collecteur en nickel, l'utilisation du PVdF comme liant ne donne pas de bonnes performances, avec 30% des carrés endommagés. Par contre, la CMC/NBR et le PAA permettent d'obtenir une très bonne adhésion, avec 4% de défauts avec le CMC/NBR et aucun dans le cas du PAA. De plus, dès que l'électrode Nickel + PVdF est calandree, l'électrode se délamine, ce qui n'est pas le cas pour les électrodes Nickel + CMC ou Nickel + PAA.

Pour un collecteur en acier inoxydable, les liants PVdF et CMC/NBR ne permettent pas une bonne adhésion de l'électrode sur le collecteur, avec respectivement 40% et 30% de carrés endommagés. Seule l'électrode avec comme liant du PAA adhère suffisamment au collecteur pour envisager l'utilisation de l'électrode.

Cette étude nous indique que pour réaliser une électrode avec LiFePO_4 en tant que matériau actif, le liant à utiliser dépendra du collecteur de courant. Ainsi pour un collecteur en aluminium, les trois liants testés conviennent en terme d'adhésion, pour le nickel de la CMC et du PAA peuvent être utilisés alors que pour l'acier inoxydable, seul le PAA semble convenir. La nature du liant polymère a un impact beaucoup plus fort sur ces 2 derniers collecteurs de courant que sur l'aluminium.

En complément de cette étude d'adhésion, les performances électrochimiques du système vont définir la formulation d'électrode la plus adaptée.

III. 3. Performances électrochimiques.

Avant d'assembler un accumulateur complet, étudier le comportement individuel de chaque électrode permet d'optimiser les formulations de chaque électrode et d'étudier indépendamment les performances du matériau actif en cyclage dans un électrolyte donné.

III. 3. 1. Voltammétrie cyclique.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, nous avons réalisé des voltammétries cycliques sur les différentes électrodes décrites dans le Tableau 6 en milieu LiNO_3 5M.

III. 3. 1. 1) Avec le liant PVdF.

Nous avons confirmé expérimentalement qu'utiliser un liant PVdF pour l'électrode positive (référence pour accumulateur Li-Ion organique), n'était pas adapté pour une

utilisation en milieu aqueux, ici pour LiFePO_4 . A cause du PVdF contenu dans l'électrode, celle-ci est hydrophobe. Pour faire nos essais nous avons dû au préalable tirer sous vide ces électrodes pour faciliter leur mouillage par l'électrolyte. Cependant cette étape ne semble pas suffisante pour faire fonctionner les électrodes. Les cations lithium s'insèrent difficilement (capacité restituée de $45 \text{ mAh.g}_{\text{MA}}^{-1}$ en 1^{ère} charge) et se désinsèrent très difficilement du matériau actif ($1 \text{ mAh.g}_{\text{MA}}^{-1}$ à la 1^{ère} décharge). Nous avons donc écarté ce liant pour la suite de nos formulations pour le matériau LiFePO_4 .

Par la suite, les formulations d'électrode à base de PVdF ne seront utilisées que comme référence afin de valider les performances des matériaux actifs retenus en électrolyte organique.

III. 3. 1. 2) Avec le liant CMC.

Les résultats obtenus avec ce liant sont très différents suivant le type de collecteur utilisé (Figure 49 et tableau 7). Avec le collecteur en aluminium, la courbe de voltammétrie montre un phénomène d'oxydation qui s'ajoute à l'insertion/désinsertion des ions lithium. Nous n'avons pas constaté ce phénomène pour les autres collecteurs de courant. Ce courant d'oxydation additionnel n'avait pas été observé sur le collecteur nu. Nous pouvons peut être l'attribuer à l'oxydation de l'aluminium suite à une dépassement de l'électrode en milieu LiNO_3 5M en présence de LiFePO_4 à haut potentiel.

Avec le collecteur en acier inoxydable, en raison de la mauvaise adhésion entre la couche active et le collecteur, les performances électrochimiques de l'électrode montrent un élargissement des pics d'insertion et de désinsertion des ions lithium.

En comparant les rendements faradiques, nous constatons que dans le cas de l'utilisation de l'électrode de nickel, un rendement de 77% est obtenu (capacité en charge $184 \text{ mAh.g}_{\text{MA}}^{-1}$ et $142 \text{ mAh.g}_{\text{MA}}^{-1}$ en décharge) – toutefois si nous corrigeons ce rendement en ne prenant en compte que la capacité pratique du LiFePO_4 fourni par le CEA, soit 165 mAh.g^{-1} , le rendement est alors de 86%, les 19 mAh.g^{-1} de différence en charge pouvant correspondre à l'oxydation de l'hydroxyde de nickel en surface qui débute vers 3,6 V vs Li^+/Li) alors que l'électrode sur acier inoxydable présente un rendement proche de 100%.

Avec le collecteur en nickel, nous constatons que l'insertion et la désinsertion des ions lithium s'effectuent selon une cinétique relativement rapide, en effet deux pics fins sont obtenus, séparés de 100 mV (Figure 49).

Nous notons aussi que pour les collecteurs en nickel et en acier inoxydable utilisés, les pics de réduction et d'oxydation du LiFePO_4 sont légèrement décalés (environ 50mV) par rapport au potentiel standard du couple $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ (3,45 V vs Li^+/Li).

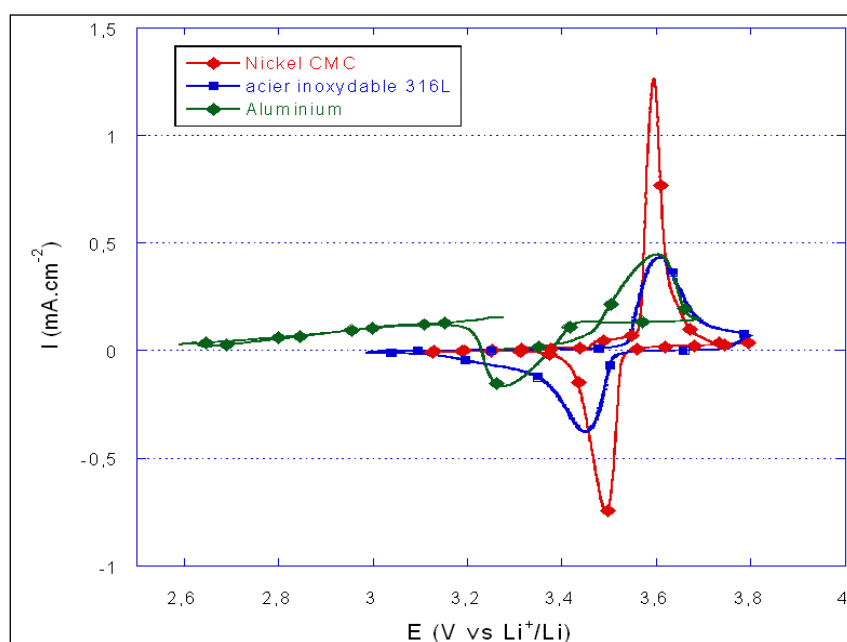


Figure 49 : Voltammétries cycliques d'électrodes de LiFePO_4 à base de CMC/NBR sur trois collecteurs de courant différents dans LiNO_3 (5M) à $0,01\text{mV.s}^{-1}$.

Tableau 7 : Tableau récapitulatif des performances des électrodes LiFePO_4 à base de CMC.

collecteur	E_{ox} (V vs Li^+/Li)	E_{red} (V vs Li^+/Li)	Capa_{ox} (charge)	Capa_{red} (décharge)	Ecart entre pics (mV)	Rendement [*] faradique (%)
Nickel	3,59	3,50	$184 \text{ mAh.g}_{\text{MA}}^{-1}$	$142 \text{ mAh.g}_{\text{MA}}^{-1}$	99	77 (86*)
Acier inoxydable	3,60	3,47	$132 \text{ mAh.g}_{\text{MA}}^{-1}$	$130 \text{ mAh.g}_{\text{MA}}^{-1}$	130	100
Aluminium	3,60	3,28			329	

(*) rendement corrigé en utilisant la capacité théorique de charge/décharge du matériau LiFePO_4 , afin de s'affranchir de la réaction d'oxydation de l'hydroxyde de nickel en surface du collecteur de courant.

III. 3. 1. 3) Avec le liant PAA.

Avec le liant PAA, seule l'électrode obtenue sur un collecteur en nickel a été évaluée au regard des résultats obtenus pour l'adhésion. Cette électrode nickel-PAA est comparée (Figure 50 et Tableau 8) à l'électrode nickel-CMC dont les résultats sont satisfaisants. Les performances sont globalement inférieures dans le cas de l'électrode avec le liant PAA. Les pics d'insertion et de désinsertion des ions lithium sont en effet plus larges que dans le cas du liant CMC/NBR, l'effet étant plus notable pour le

phénomène de désinsertion. Concernant les capacités de ces électrodes, en décharge, elles sont de : $142 \text{ mAh.g}_{\text{MA}}^{-1}$ pour l'électrode à base de CMC et $89 \text{ mAh.g}_{\text{MA}}^{-1}$ seulement pour l'électrode à base de PAA.

L'ensemble de ces observations traduit le fait que les cinétiques d'insertion/désinsertion des ions lithium semblent ralenties lorsque du PAA est utilisé comme liant d'électrode.

Il faut aussi noter que pour les deux collecteurs utilisés, les pics de réduction et d'oxydation du LiFePO_4 ne sont pas de part et d'autre du potentiel standard du couple $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ ($3,45 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$). Comme pour le cas du liant CMC, nous n'avons pas d'explication dans l'état.

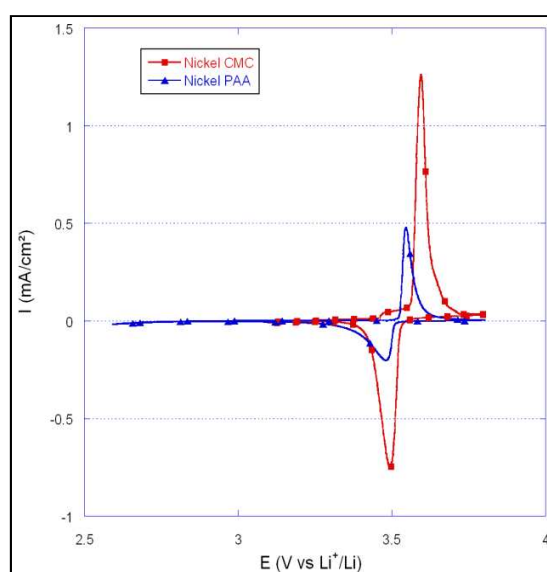


Figure 50 : Voltammétries cycliques d'électrodes de LiFePO_4 sur collecteur de courant en nickel avec deux liants différents dans LiNO_3 (5M) à $0,01 \text{ mV.s}^{-1}$.

Tableau 8 : Tableau récapitulatif des performances des électrodes LiFePO_4 sur collecteur de nickel avec de la CMC ou du PAA.

Electrode	E_{ox} (V vs Li^+/Li)	E_{red} (V vs Li^+/Li)	Capa_{ox} (charge)	Capa_{red} (décharge)	Ecart entre pics (mV)	Rendement faradique (%)
Nickel-CMC	3,59	3,50	$184 \text{ mAh.g}_{\text{MA}}^{-1}$	$142 \text{ mAh.g}_{\text{MA}}^{-1}$	99	77
Nickel-PAA	3,55	3,48	$111 \text{ mAh.g}_{\text{MA}}^{-1}$	$89 \text{ mAh.g}_{\text{MA}}^{-1}$	78	80

Une fois ces tests en milieu aqueux effectués nous nous sommes intéressés à la tenue en cyclage des meilleures électrodes, c'est-à-dire les électrodes déposées sur nickel à base de CMC/NBR et de PAA.

III. 3. 2. Tenue en cyclage

Deux électrodes ont été réalisées sur un collecteur de nickel avec chacun des liants CMC/NBR et PAA. La composition de la couche active de chaque électrode est donnée dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Composition des électrodes avec LiFePO_4 sur un collecteur de nickel.

	Formulation avec CMC	Formulation avec PAA
Matériau actif	91,8 %	85,7 %
Super P[®]	2,2 %	2 %
Fibres VGCF	2 %	2 %
Liant	2 % CMC – 2 %NBR	10,3%

Les bornes en tension pour la voltammétrie cyclique à une vitesse de $0,01 \text{ mV.s}^{-1}$ ont été fixées à 3,1 V et 3,8 V (*vs* Li^+/Li) pour permettre un cyclage sur l'ensemble du domaine de fonctionnement du matériau actif sans engendrer de dégradation de celui-ci ou de l'intégrité de l'électrode composite via par exemple le dégagement d'oxygène. Pour chaque électrode, quatre cycles ont été réalisés afin de vérifier la tenue des électrodes en cyclage. Les voltamogrammes obtenus pour l'électrode de LiFePO_4 avec comme liant la CMC + NBR et le PAA sont présentés respectivement dans les Figure 51 et Figure 52.

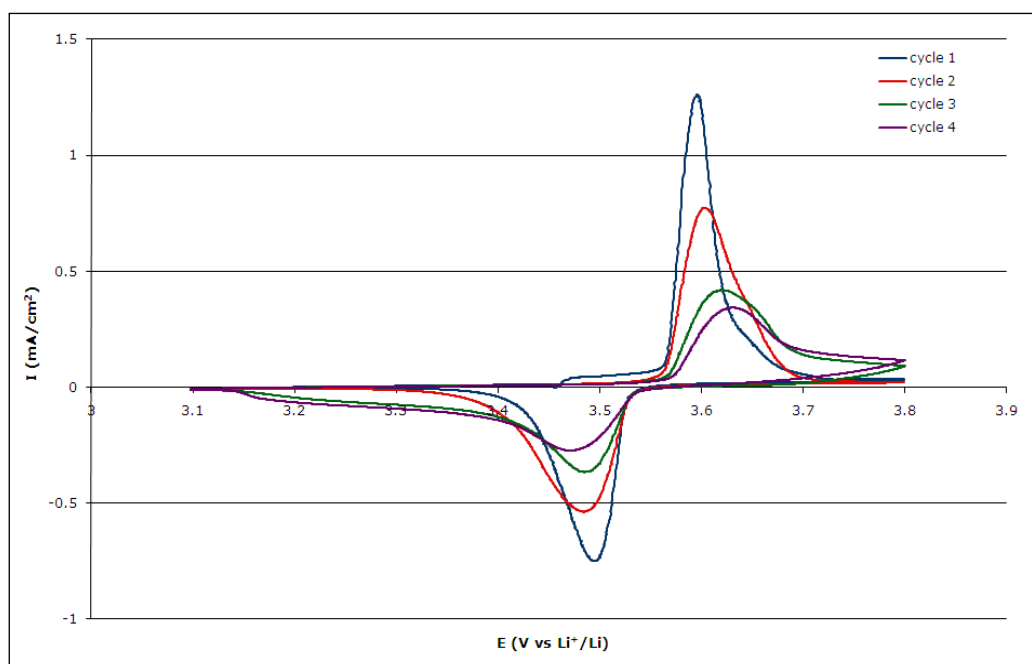


Figure 51 : Courbes de voltammétrie cyclique de LiFePO_4 sur nickel dans LiNO_3 (5M) à $0,01 \text{ mV.s}^{-1}$ avec comme liant d'électrode de la CMC + NBR.

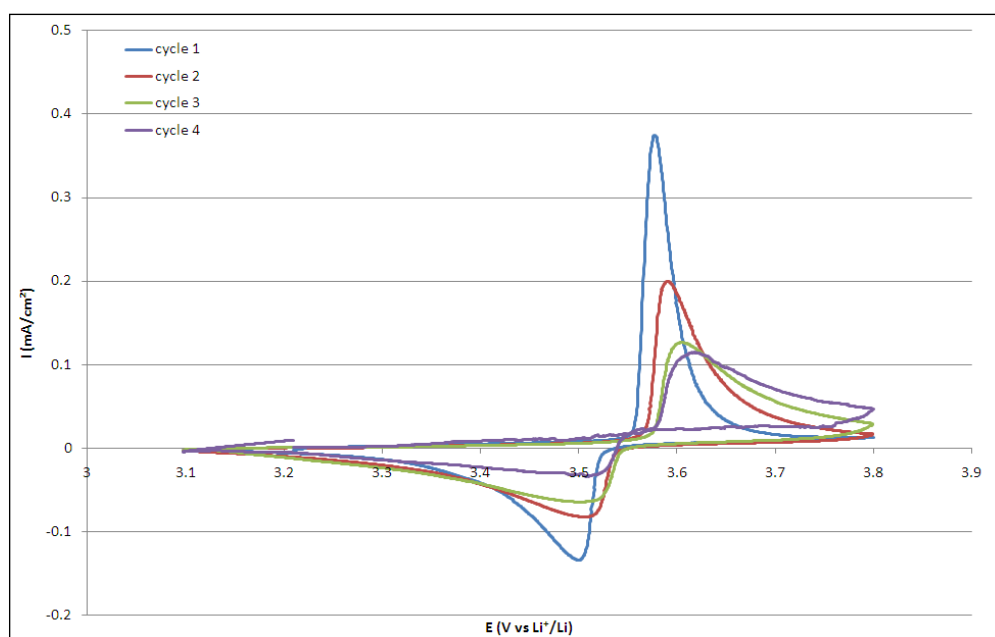


Figure 52 : Courbes de voltammétrie cyclique de LiFePO_4 dans LiNO_3 (5M) à $0,01 \text{ mV.s}^{-1}$ avec comme liant du PAA.

On observe un élargissement des pics d'oxydation et de réduction au cours des cycles, ce qui montre que le passage des ions lithium est ralenti au fur et à mesure des cycles, cet élargissement des pics est observé pour les deux liants utilisés. Nous pouvons noter que la désinsertion des ions lithium se fait de façon plus lente avec un étalement du pic en décharge dès le premier cycle.

En milieu organique un ralentissement de la cinétique d'insertion/désinsertion du lithium est également observable au cours des cycles. Xu *et al.* ^[26] expliquent cela par la création d'une interface entre l'électrolyte et les grains de matériaux actifs (nommée SEI Solid Electrolyte Interface) liée à la réactivité de l'électrolyte lors du cyclage du matériau. La création de cette SEI entraîne une perte de capacité. Nous pouvons supposer que notre électrolyte aqueux à la surface de l'électrode de LiFePO_4 pourrait conduire aussi à des réactions chimiques en milieu aqueux créant ainsi une interface entre l'électrolyte aqueux et les grains de matériau actif. Ces réactions chimiques peuvent dégrader les grains de matériau actif et conduire à une dispersion de ces grains, ce qui expliquerait la perte de capacité observée.

La capacité spécifique de chacune des électrodes au cours des 4 cycles a été déterminée et est reportée dans le Tableau 10.

.

Tableau 10 : Capacité spécifique de l'électrode positive LiFePO₄ sur collecteur de nickel en charge et en décharge sur 4 premiers cycles.

		CMC (mAh.g _{MA} ⁻¹)	PAA (mAh.g _{MA} ⁻¹)
Cycle 1	charge	184	111
	décharge	142	89
	Rendement faradique (%)	77 (86)*	80
Cycle 2	charge	166	103
	décharge	144	88
	Rendement faradique (%)	87	85
Cycle 3	charge	151	98
	décharge	146	85
	Rendement faradique (%)	97	87
Cycle 4	charge	140	107
	décharge	140	43
	Rendement faradique (%)	100	40

(*) rendement corrigé en utilisant la capacité théorique de charge/décharge du matériau LiFePO₄, afin de s'affranchir de la réaction d'oxydation de l'hydroxyde de nickel en surface du collecteur de courant.

L'électrode à base de CMC a une capacité de décharge stable autour de 145 mAh.g_{MA}⁻¹ sur les premiers cycles, ce qui n'est pas le cas de l'électrode à base de PAA dont la capacité diminue au cours des cycles de 89 mAh.g_{MA}⁻¹ à 43 mAh.g_{MA}⁻¹.

Le PAA est un liant qui a tendance à enrober les grains de matière active et de carbone (Figure 53) assurant ainsi une grande cohésion à l'électrode alors que la CMC agit plutôt comme un lien entre les différents composants de l'électrode (Figure 53). Cette différence peut expliquer les moins bonnes performances de l'électrode à base de PAA. En effet, Cai *et al* [27] ont comparé des électrodes de LiFePO₄ élaborées avec différents liants : i.e.

PVdF et du PAA. L'électrode préparée avec le PAA était beaucoup plus compacte que celle avec du PVdF. De plus, Lee *et al* ^[28], ont constaté que l'utilisation de PAA diminue fortement la viscosité de l'encre et conduit à réduire la taille des pores de l'électrode après séchage. Cette réduction peut limiter l'imprégnation de l'électrolyte et également diminuer la diffusion des ions lithium dans l'électrolyte au sein de l'électrode et limiter en conséquence la capacité de l'électrode ^[29].

Ainsi, sans optimisation supplémentaire de la formulation d'électrode (ce qui n'était pas l'objet de cette thèse), le PAA, bien que fournissant une bonne adhérence entre la couche active et le collecteur, ne semble pas un choix judicieux de liant pour une électrode à base de LiFePO_4 .

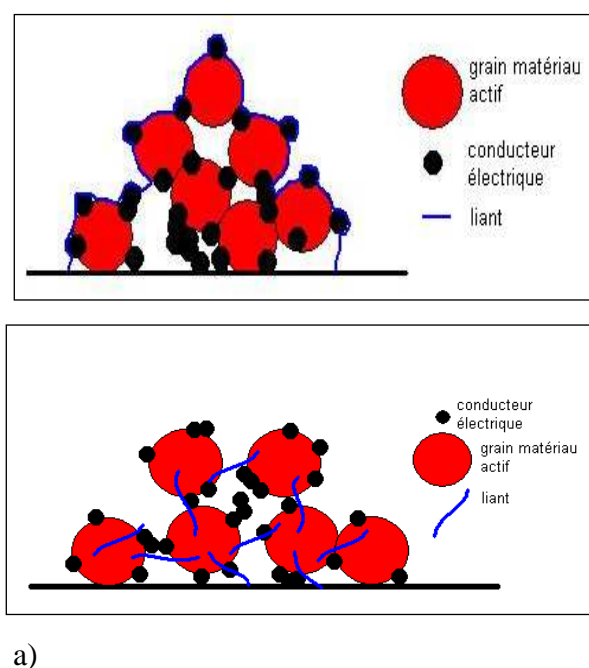


Figure 53 : Schéma présentant l'agencement des constituants d'une électrode composite selon le type de liant qu'elle contient : liants a-type PAA, b-type CMC.

III. 4. Vieillessement en milieu aqueux

La durée de vie d'un accumulateur est définie comme le nombre de cycles qui peut être obtenu en restituant au moins $n\%$ de sa capacité de départ, n étant souvent choisi égal à 20. La perte de capacité observée est en partie liée à la dégradation des électrodes durant les phénomènes d'insertion/désinsertion des ions lithium, ou à la réactivité de l'électrolyte sur le matériau d'électrode. Les phénomènes d'insertion/désinsertion des ions entraînent le plus souvent des changements de structure du matériau actif.

De plus, la perte de capacité peut également provenir de la dissolution du matériau actif dans l'électrolyte lors des cycles de charge/décharge ou lors du repos du système.

Des expériences ont donc été menées pour étudier la tenue du matériau LiFePO_4 dans différents électrolytes aqueux sans passage de courant. Des électrodes de LiFePO_4 réalisées en voie aqueuse avec de la CMC et du NBR comme liant, ont été mises dans des flacons contenant 4 mL de solution. Les solutions utilisées sont : {eau + LiNO_3 (5M)}, {eau + Li_2SO_4 (1M)} et de l'eau distillée. Les flacons sont scellés puis stockés pendant 1 mois à une température de 55°C . Chaque essai en présence d'une électrode de LiFePO_4 a été doublé afin de s'assurer de la reproductibilité des mesures.

Afin de quantifier la dissolution du fer contenu dans nos électrodes dans les électrolytes, nous avons analysé les électrolytes par spectroscopie à torche à plasma (ou ICP). Les résultats sont présentés dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Teneurs en fer mesurées par ICP pour chaque solution.

	Electrolyte : H_2O	Electrolyte : $\text{H}_2\text{O} + \text{LiNO}_3$ (5M)	Electrolyte : $\text{H}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{SO}_4$ (1M)
Blanc	10-20 ppm	145 ppm	40 ppm
Electrode LiFePO_4 essai 1	3100-3300 ppm	120-135 ppm	300-340 ppm
Electrode LiFePO_4 essai 2 (reproductibilité)	3000-3100 ppm	50 ppm	370-415 ppm

Les résultats obtenus sont relativement reproductibles, à l'exception d'une valeur un peu faible obtenue sur une des 2 électrodes dans l'électrolyte LiNO_3 . Dans cet électrolyte nous pouvons constater dans tout les cas que la teneur en fer n'augmente pas sur un mois. Le fer ne semble donc pas se dissoudre dans cette solution. Pour les solutions à base d'eau distillée et d'eau + Li_2SO_4 (1M), la teneur en fer dans la solution augmente indiquant une dissolution de LiFePO_4 , la dissolution est nettement plus importante dans l'eau distillée, avec 3000 ppm de fer après un mois d'immersion. La présence d'un sel de lithium, en forte concentration, rend certainement la dissolution des ions du fer dans l'eau plus difficile.

III. 5. Conclusion

Nos résultats complètent ceux de la littérature ^[30], le fer contenu dans le matériau LiFePO_4 se dissout bien dans l'eau même lorsqu'il est sous la forme d'électrode déposée sur un collecteur. Cependant, en présence de sel de lithium dissous dans l'eau, la dissolution des ions du fer est plus difficile et peut être considérée comme négligeable sur un mois.

En comparant les différents liants couramment utilisés dans la fabrication d'électrodes, nous avons montré qu'utiliser comme liant un mélange CMC/NBR était le plus approprié pour faire fonctionner l'électrode en milieu aqueux. Cependant, cette formulation n'est pas optimisée car au cours des cycles de fonctionnement, un ralentissement des phénomènes d'insertion/désinsertion des ions lithium est observé du fait d'un étalement des pics en voltammétrie cyclique. Des travaux complémentaires sont nécessaires pour obtenir une optimisation de cette électrode.

IV Les électrodes négatives.

IV. 1. Le matériau $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

IV. 1. 1. Caractérisation du matériau.

La particularité du matériau $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est qu'il peut insérer/désinsérer des ions lithium dans sa structure sans engendrer de contraintes ni induire de changement de volume de la maille. Il est donc considéré comme un matériau idéal dit « Zero Strain » (sans contrainte) pour les électrodes des batteries Li-ion, bien que présentant un potentiel élevé pour une électrode négative ^[31]. La capacité théorique spécifique de ce matériau est de $175 \text{ mAh.g}_{\text{MA}}^{-1}$ correspondant à la formation de $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, le couple $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_4\text{Ti}_7\text{O}_{12}$ présentant un plateau à 1,55V vs Li^+/Li qui traduit l'équilibre entre les 2 phases.

Ce matériau se présente sous forme de particules dont la taille peut aller de la dizaine de nanomètres après un broyage utilisant un broyeur à billes (par « ball milling ») ^[32] à des agrégats micrométriques de particules nanométriques. Toutes ces propriétés font que ce matériau fonctionne à de très hauts régimes de charge/décharge. Il est donc très intéressant pour des applications de type puissance.

Cependant, sa conductivité ionique est assez faible, ce qui nécessite d'employer une formulation d'électrode adaptée. Des recherches ont été menées afin de l'enrober de carbone afin de pallier ce problème ^[32-34]. Néanmoins, au laboratoire, plusieurs études ont été réalisées sur l'enrobage du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, qui n'ont pas donné de meilleurs résultats que pour le matériau seul ^[13] et le procédé actuel développé par le CEA permet d'aboutir à un matériau présentant la capacité attendue à régime lent et une bonne rétention de capacité à régime élevé. De ce fait, les expériences menées dans le cadre de cette thèse sont faites sur le composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ non enrobé mis au point au CEA.

Dans le cadre de nos études, le matériau employé est un $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ présentant deux familles de particules, l'une micrométrique et l'autre nanométrique. Tout comme pour le LiFePO_4 , le matériau $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est étudié en électrolyte organique afin de déterminer ses performances. Comme pour LiFePO_4 , une encre de composition 80 : 10 : 10 respectivement en matériau actif – carbone – PVdF est enduite à 100µm sur un collecteur de courant en aluminium.

Les résultats des tests de compression, réalisés sur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, montrent que les meilleures performances du matériau, de l'ordre de 145 mAh.g^{-1} , sont obtenues pour une porosité comprise entre 30 et 35% (Figure 54). Pour une porosité supérieure (37 et 44% par exemple), le réseau percolant n'est pas suffisant ce qui ne permet pas à l'ensemble des grains de matériau d'être connectés au collecteur de courant. Il y a donc une perte de capacité. Au contraire, pour des porosités trop faibles, la percolation ionique n'est pas assurée et les ions lithium ne s'insèrent/désinsèrent pas facilement dans la matrice du matériau.

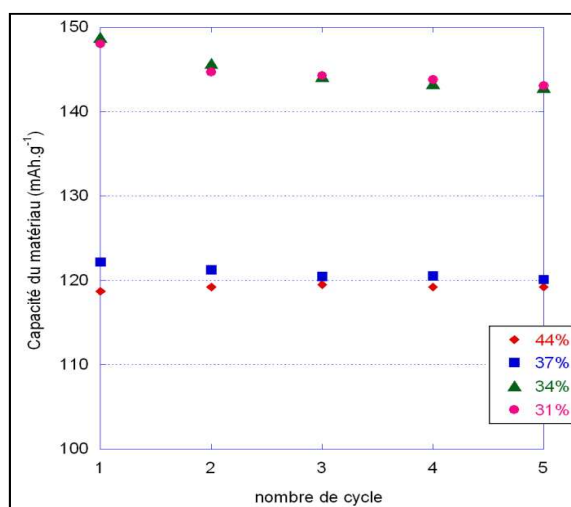


Figure 54 : Performances du matériau $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ en milieu organique en charge (régime C/10) en fonction de la porosité des électrodes.

IV. 1. 2. Adhésion sur les collecteurs de courant.

Le matériau $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ a un potentiel de fonctionnement de $1,55\text{V vs Li}^+/\text{Li}$, il ne sera donc à priori pas utilisable dans un milieu acide ou neutre où l'électrolyte se réduit dès $2,63 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ à $\text{pH} = 7$. Le choix d'un milieu alcalin (potentiel de réduction de l'eau à $2,2 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ pour $\text{pH} = 14$) contraint de fait à éliminer le collecteur en aluminium.

Tout comme pour le matériau LiFePO_4 , différentes électrodes à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ont été fabriquées en changeant soit le liant soit le collecteur de courant. Au vu des mauvais résultats d'adhésion obtenus avec un liant PVdF pour le matériau LiFePO_4 et de son caractère hydrophobe, nous n'avons pas utilisé ce liant avec les électrodes de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Toutes les électrodes de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ont donc été formulées en voie aqueuse (ie avec CMC/NBR et PAA). Les résultats obtenus par la méthode par quadrillage sont présentés

dans le Tableau 12. Bien que la teneur en liant nécessaire à la fabrication de l'encre à base de PAA soit le double de celle nécessaire pour la fabrication d'une encre à base de CMC/NBR, nous avons comparé les résultats obtenus pour nos électrodes.

Tableau 12 : Résultats des tests de la méthode par quadrillage sur différentes électrodes à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (en pourcentage de carrés endommagés).

Liant Collecteur	CMC/NBR (~5 %m)	PAA (10 %m)
Nickel	24%	8%
Acier inoxydable	92%	NON TESTE

Comme pour les études menées avec LiFePO_4 , l'adhésion avec la CMC/NBR est moins bonne qu'avec le PAA et on constate également une moins bonne adhésion sur l'acier inoxydable que sur le nickel. Les résultats d'adhésion avec le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sont cependant nettement moins bons que ceux obtenus avec LiFePO_4 . L'adhésion avec la CMC/NBR n'est pas suffisante pour utiliser ce liant dans la formulation de nos électrodes. Lorsque les électrodes à base de CMC sont comprimées, un phénomène de délaminage de l'électrode est observé conduisant à la séparation intégrale de la couche active du collecteur. Cela indique qu'il y a suffisamment de liant dans la couche active, la cohésion des différents composants de cette couche étant bien assurée, mais que la cohésion entre la couche active et les collecteurs de courant en acier inoxydable 316L et nickel n'est pas assurée. Ce phénomène n'est pas observable sur l'électrode à base de PAA.



Figure 55 : Photographie de l'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sur nickel avec liant CMC.

Maintenant que nous avons sélectionné le PAA en tant que liant pour l'électrode négative de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, il reste à étudier les performances de cette électrode.

IV. 1. 3. Performances électrochimiques des électrodes de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ avec liant PAA.

Afin de déterminer si notre électrode à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et de PAA est fonctionnelle, nous l'avons testée en milieu organique dans un premier temps avant de voir son comportement en milieu aqueux.

IV. 1. 3. 1) En milieu organique.

Deux des électrodes fabriquées ont été testées en milieu organique. Leur composition est décrite dans le Tableau 13. Nous avons repris le mélange de liants CMC/NBR afin d'avoir une autre encre comme point de comparaison.

Tableau 13 : Composition des encres utilisées avec $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ pour enduction sur nickel.

	Electrode Nickel-PAA	Electrode Nickel CMC
Matériau actif	84,8%	87,5%
Conducteur carboné (Super P® / VGCF)	4,7%	6,2%
Liant	10,5%	6,3%

Des électrodes ont été découpées, pressées, séchées puis montées en pile bouton face à du lithium métal. L'électrolyte utilisé est du EC-PC-DMC 1 :1 :3, avec LiPF_6 (1M). Lors de la découpe des pastilles d'électrode, la couche active à base de CMC se délamine du collecteur de courant du fait de sa mauvaise adhérence. Il a donc fallu faire très attention afin de l'endommager le moins possible. De plus, il a été impossible de la comprimer du fait des problèmes de délaminage. Les résultats sont présentés sur la Figure 56. La porosité des deux électrodes est autour de 65% puisqu'il n'y a pas eu de calandrage possible pour l'électrode à base de CMC et de ce fait pour aucune des deux électrodes.

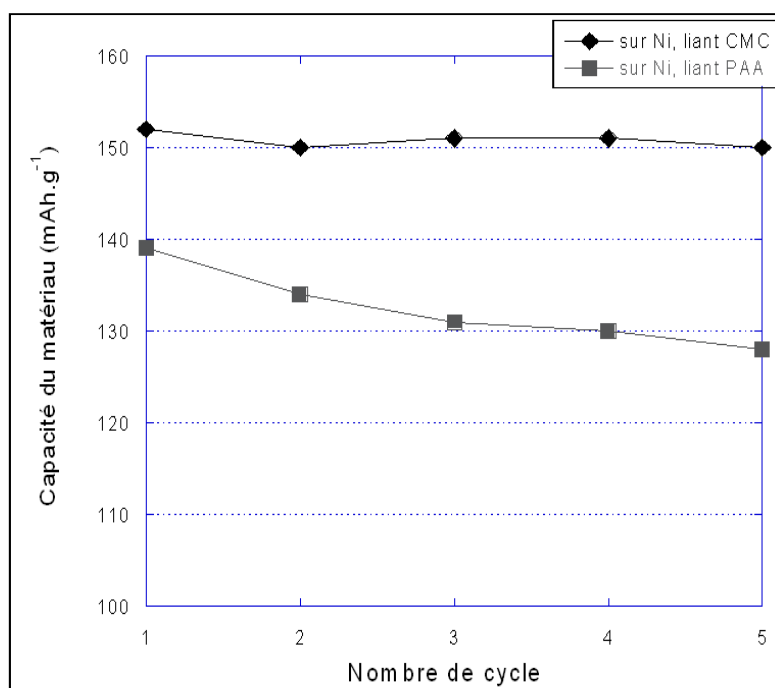


Figure 56 : Performances du matériau $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ en milieu organique lors de la charge sur les 5 premiers cycles.

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est un matériau d'insertion du lithium avec une capacité théorique de $175 \text{ mAh.g}_{\text{MA}}^{-1}$. Nous constatons que les électrodes fonctionnent avec cependant une capacité réduite.

L'électrode déposée sur du nickel et à base de CMC présente une capacité voisine de $150 \text{ mAh.g}_{\text{MA}}^{-1}$ en charge (soit environ 86% de la capacité théorique) malgré son problème d'adhésion. Ceci s'explique par le fait que la couche active garde son intégrité, et que même si elle n'adhère pas bien au collecteur, le montage en pile bouton, permet de conserver une résistance interne réduite. Pour rappel, lorsque la pile bouton est montée, un ressort est toujours ajouté afin de maintenir en contact tous les éléments de la pile.

La seconde électrode à base de PAA restitue une capacité autour de $135 \text{ mAh.g}_{\text{MA}}^{-1}$ (soit 77% de la capacité théorique) moins stable en cyclage puisqu'une valeur de $128 \text{ mAh.g}_{\text{MA}}^{-1}$ est mesurée après seulement 5 cycles. L'électrode à base de CMC présente donc les meilleures performances électrochimiques.

Cependant, à cause de la mauvaise adhérence de cette électrode sur le collecteur de courant, cette électrode est très compliquée à utiliser en pratique. Ceci crée de gros problèmes de répétabilité des expériences.

Pour cela, l'électrode faite sur le collecteur de nickel et à base de PAA et qui fonctionne relativement correctement sera utilisée dans les expériences suivantes afin d'éviter les problèmes de répétabilité.

Il aurait été intéressant de travailler sur la formulation d'une encre à base de CMC/NBR afin de l'optimiser mais ceci nous aurait trop éloigné des objectifs de cette thèse dans les délais impartis et les performances obtenues en milieu organique sont suffisantes pour entamer les essais en milieu aqueux.

IV. 1. 3. 2) En milieu aqueux.

Suite aux résultats obtenus en milieu organique, seule l'électrode à base de PAA a été testée en milieu aqueux. Tout comme pour l'électrode de LiFePO_4 , les électrodes ont été testées par voltammétrie cyclique via un montage trois électrodes. Bien que le matériau $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ présente un potentiel de fonctionnement assez bas (1,55 V vs Li^+/Li), et significativement inférieur au potentiel thermodynamique de stabilité de l'eau (en milieu neutre ou alcalin), deux électrolytes ont été envisagés :

- le premier en milieu aqueux en présence de LiNO_3 à une concentration de 5 M. Le pH d'un tel électrolyte se trouve autour de 6. Pour ce pH la réduction de l'eau intervient thermodynamiquement à 2,7 V vs Li^+/Li .
- le deuxième en milieu aqueux en présence de LiOH à une concentration de 3 M. Le pH de cet électrolyte est autour de 14. Pour ce pH la réduction de l'eau intervient thermodynamiquement à 2,2 V vs Li^+/Li . Dans ce cas le plus favorable, l'écart entre le potentiel thermodynamique de réduction de l'eau et celui de fonctionnement de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est encore de 650 mV.

La Figure 57 représente le voltamogramme obtenu avec l'électrolyte neutre et la Figure 58 le voltamogramme obtenu avec l'électrolyte alcalin.

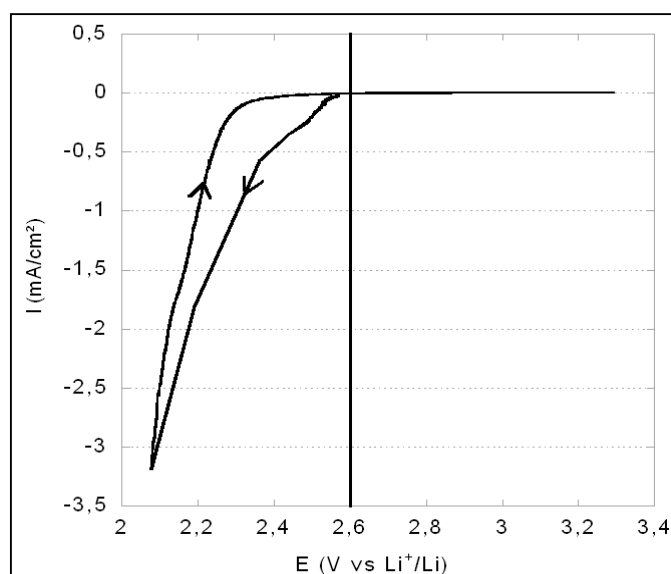


Figure 57 : Voltampérométrie de l'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dans LiNO_3 (5M) à $0,01\text{mV.s}^{-1}$.

Remarque : la verticale matérialise le potentiel thermodynamique de réduction de l'eau au pH considéré.

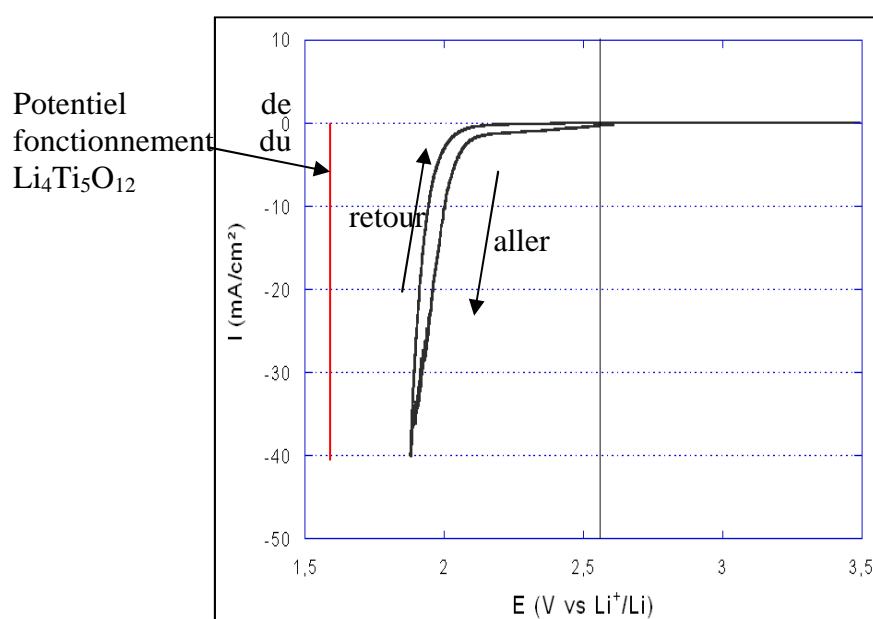


Figure 58 : Electrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dans LiOH (3M) à $0,01\text{mV.s}^{-1}$.

Dans les deux cas, nous constatons que la réduction de l'eau s'effectue à un potentiel plus positif que celui de fonctionnement du matériau d'insertion ($E = 1,55 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ sur le plateau correspondant à l'équilibre entre les 2 phases du matériau).

Il est intéressant de noter la présence d'une surtension de réduction de l'eau dans le cas d'un électrolyte alcalin (environ 200 mV) et aucune pour un électrolyte neutre.

Comme attendu lors de la représentation du diagramme de stabilité de l'eau en fonction du pH et du positionnement des différents matériaux actifs d'électrode (Figure 46), ce matériau ne peut pas fonctionner en milieu aqueux sans traitement spécifique de ce matériau. Nous avons donc décidé de focaliser nos travaux sur un second matériau d'électrode négative dont le potentiel de fonctionnement est plus élevé afin de ne pas réduire l'électrolyte aqueux. Notre choix s'est porté sur $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dont le potentiel d'insertion/désinsertion des ions lithium est de 2,5 V *vs* Li^+/Li , compatible avec le potentiel de réduction de l'eau en milieu alcalin soit 2,2 V *vs* Li^+/Li , et relativement proche de celui en milieu neutre soit 2,7 V *vs* Li^+/Li .

IV. 2. Le matériau $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$.

Ce matériau a un potentiel de 2,5 V *vs* Li^+/Li ^[35], il peut donc servir d'électrode négative avec LiFePO_4 et remplacer l'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dont le potentiel d'insertion/désinsertion est trop négatif. Sa capacité théorique est de 138 mAh.g⁻¹. Ce matériau, non disponible commercialement, est synthétisé au laboratoire et nécessite un enrobage de carbone afin de lui conférer une conductivité électronique suffisante ^[36]. Une fois cet enrobage correctement réalisé, ce matériau peut être introduit dans une encre afin d'obtenir une électrode.

IV. 2. 1. Caractérisation du matériau $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$.

IV. 2. 1. 1) Synthèse.

Le $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, utilisé dans toutes les expériences a été synthétisé. Ce composé est obtenu à partir de trois précurseurs : LiH_2PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et TiO_2 suivant le protocole de synthèse développé par Patoux *et al.* ^[37]. Les précurseurs sont broyés dans l'hexane pendant 2h puis le solvant est évaporé. Un premier recuit est alors effectué à 600 °C pendant 8h sous air, suivi d'un deuxième recuit à 1000°C pendant 16h sous air.

Afin de créer un enrobage de carbone sur les particules de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, une modification de la synthèse a été réalisée, via l'ajout de cellulose entre les deux recuits. La cellulose est ainsi broyée à sec avec le composé obtenu après le premier recuit (dans les proportions composé actif/ cellulose 90 : 10) pendant 2h et elle est ensuite pyrolysée lors du dernier recuit pour former l'enrobage de carbone conducteur. Les images MEB du composé $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ sans enrobage et avec un enrobage de carbone sont présentées sur la Figure 59.

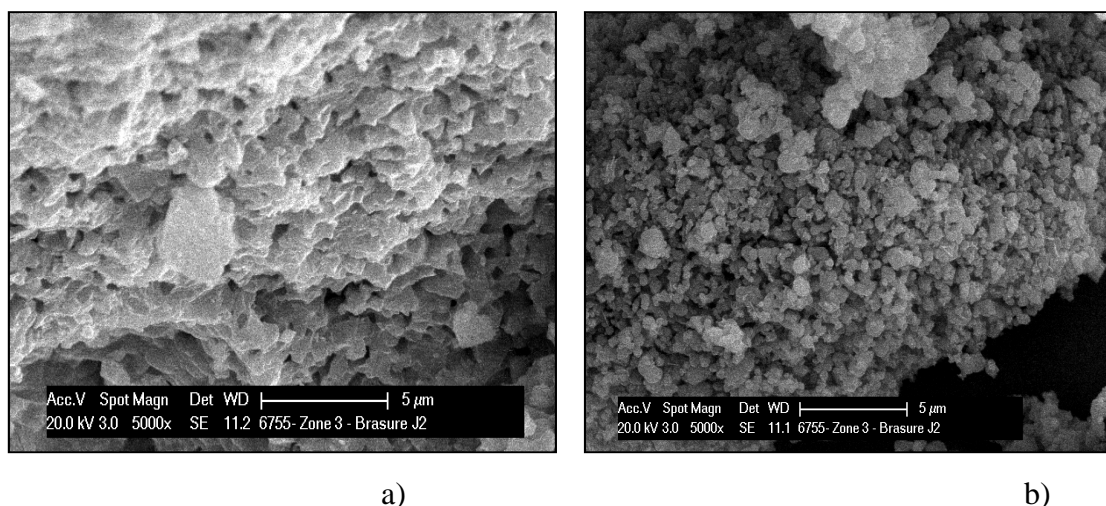


Figure 59 : a) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ synthétisé suivant le protocole de Patoux *et al.* ^[37] b) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ synthétisé avec de la cellulose.

Lorsque $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ est observé au MEB juste après sa synthèse, de grosses particules de 4 µm sont observées (Figure 59 a)). Ce matériau présente de gros grains à cause des calcinations à haute température sur de longues durées. Un traitement par broyage avec du carbone permet de diminuer la taille de ces grains et l'enrobage de carbone. Cette étape permettra d'augmenter la conductivité électronique de ce matériau qui est assez basse ($2.10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$) ^[36].

Dans le cas de la synthèse avec de la cellulose, le matériau présente des grains de plus petite taille (1 µm) à la fin de sa synthèse (Figure 59 b)). De plus, le carbone semble enrober les particules de matériau actif de manière homogène selon la microscopie à balayage, ce qui est un avantage pour augmenter la conductivité électronique du matériau.

IV. 2. 1. 2) Analyse par diffraction aux rayons X (DRX).

Avant toute utilisation, chaque lot de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ est contrôlé par diffraction RX pour vérifier sa pureté. Le spectre de diffraction du premier lot, nommé LTP 57, est représenté sur la Figure 60.

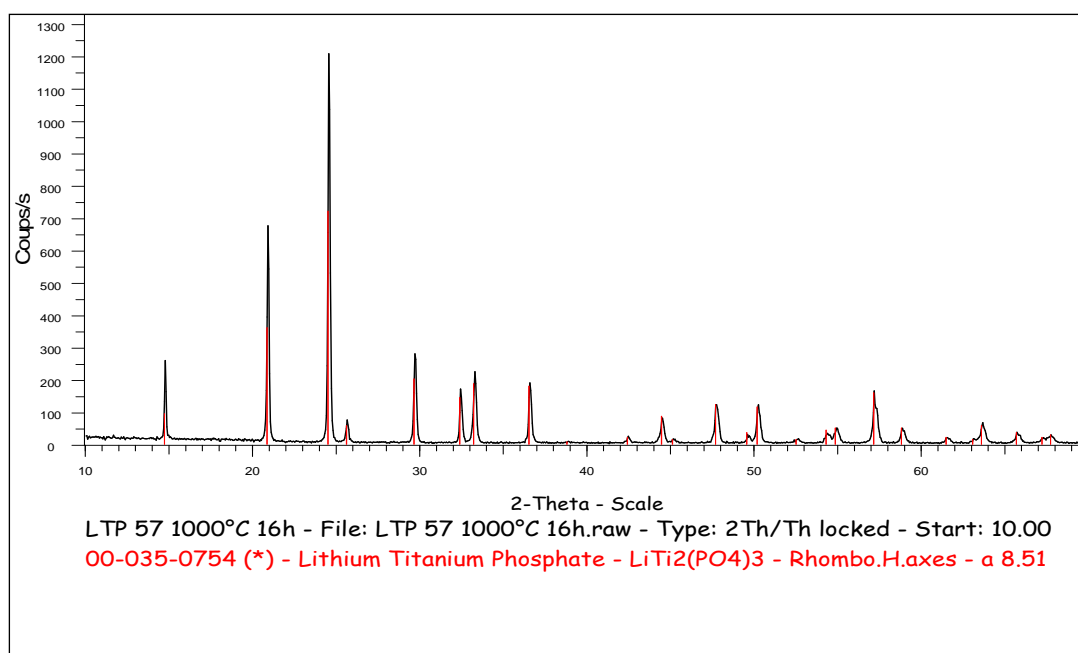


Figure 60 : Diffractogramme RX du premier lot de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ LTP 57.

Ce spectre de diffraction des rayons X (DRX) permet d'identifier les raies de la phase rhomboédrique du composé $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ avec des pics légèrement décalés vers les grands angles par rapport au spectre référence du $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Ceci est très certainement dû à un glissement de l'échantillon lors de la mesure.

Le même contrôle par DRX a été effectué sur le lot de matériau actif déjà enrobé, nommé LTP-cel (Figure 61).

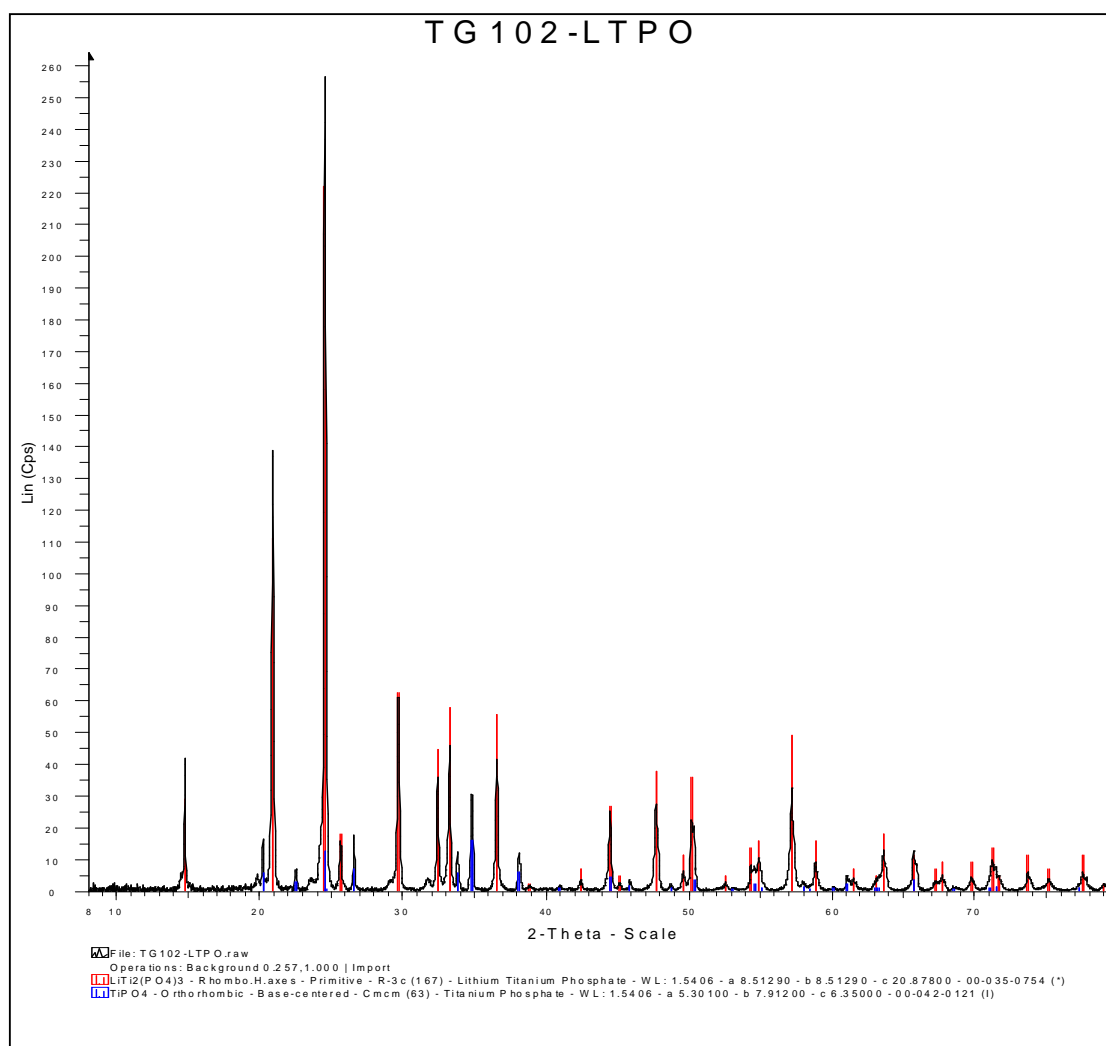


Figure 61 : Diffractogramme RX du premier lot de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ LTP-cel.

Des traces de TiPO_4 sont détectées mais en très faible quantité ce qui permet néanmoins l'utilisation de ce lot. Cette impureté pourrait provenir du départ du lithium de la molécule $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [38, 39]. Les traces d'impureté ne sont pas les mêmes que dans la synthèse précédente du fait du changement de protocole : la cellulose pourrait piéger ce produit de réaction.

IV. 2. 2. Enrobage du matériau $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$.

IV. 2. 2. 1) Protocoles de broyage.

Comme mentionné précédemment, pour fonctionner dans de meilleures conditions, les grains du matériau d'insertion $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ doivent être enrobés de carbone. Cet enrobage a pour premier rôle d'améliorer la conduction électronique, mais des études ont montré que cet enrobage des particules de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ avait également un effet bénéfique sur la tenue en cyclage du matériau en milieu aqueux [38, 40, 41].

Deux techniques ont été utilisées pour enrober de carbone le $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, la première consiste à créer l'enrobage de carbone lors de la dernière étape de synthèse du matériau en dégradant la cellulose qui forme alors une couche de carbone à la surface des grains de matériau. La seconde technique consiste à créer un enrobage « mécanique » de carbone à l'aide d'un broyage énergétique (par ball-milling) entre le matériau à enrober et du carbone. Pour cette technique plusieurs facteurs vont influencer la performance du broyage comme la durée de broyage, la taille du bol, la vitesse de rotation,

Afin de diminuer le nombre de paramètres pouvant influencer le broyage, nous avons fixé la vitesse de rotation du broyeur à 500 tr.min^{-1} en se basant sur les résultats déjà obtenus au LMB. Nous avons choisi d'évaluer l'influence, sur les propriétés de l'enrobage, de deux carbones :

- le carbone Super P[®] ayant une surface spécifique de $62 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.
- le carbone Ketjenblack[®] EC600JD (KB) ayant une surface spécifique de $1400 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

Une fois l'enrobage effectué, nous avons observé les poudres au MEB afin de vérifier si l'enrobage de carbone semblait homogène ou non avant de le tester électrochimiquement.

Dans le Tableau 14 sont répertoriés les différents essais d'enrobage du matériau $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ainsi que les observations qui ont pu être faites au MEB.

Tableau 14 : Les différents tests d'enrobage du $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$.

Nom enrobage	Méthode	Carbone utilisé	Ratio MA : C	Conditions	Principal Paramètre Modifié	Observations MEB
LTP-1	Broyage	Super P [®]	88 : 12	Bol en agate de 50 mL Tps : 30 mn	Référence	Le carbone ne recouvre pas tous les grains de matériau. Agrégats de matière active
LTP-2	Broyage	Super P [®]	89 : 11	Bol en agate de 250 mL Tps : 30 mn	Taille du bol vs LTP-1	Le carbone ne recouvre pas tous les grains.
LTP-6	Broyage	Super P [®]	78 : 22	Bol en acier inox 250 mL Tps : 30mn	Nature du bol vs LTP-2 Ratio MA :C	Des agglomérats sont toujours présents mais le carbone semble enrober tous les grains de matériau.
LTP-4	Broyage	Super P [®]	89 : 11	Bol en acier inox 250 mL Tps : 1h	Durée vs LTP-6	L'ensemble des grains de matériau semblent recouvert de carbone.
LTP-5	Broyage	Super P [®]	89 : 11	Bol en acier inox 250 mL Tps : 5h	Durée vs LTP-4 et LTP-6	L'ensemble des grains de matériau semblent recouvert de carbone.
LTP-7	Broyage	Ketjenblack [®] EC600JD	90 : 10	Bol en acier inox 250 mL Tps : 1h	Ketjenblack au lieu de Super P vs LTP-4	L'ensemble des grains de matériau semble bien recouvert de carbone.
LTP-cel	Dégradation cellulose		99,4 : 0,6		Nature de l'enrobage par pyrolyse cellule vs broyage avec C	Le carbone semble présent sur l'ensemble du matériau.

L'étude au MEB de l'échantillon LTP-1, réalisée dans un bol de broyage en agate d'une contenance de 50 mL, montre des grains de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ agglomérés entre eux. Le

carbone ne semble pas avoir enrobé les grains du matériau mais semble s'être déposé sur les agglomérats. Lorsqu'un bol de broyage plus grand est utilisé (250 mL) pour un même temps (30 min) aucun changement significatif n'est visible au MEB (échantillon LTP-2).

Pour l'échantillon LTP-6, le seul paramètre modifié est le bol qui est en acier rendant le broyage plus énergétique. Les observations MEB montrent un enrobage plus homogène même si l'enrobage n'est pas complet. Lorsque la durée de broyage est augmentée, 1h pour LTP-4 et 5h LTP-5 contre 30 min pour LTP-6, les observations MEB montrent un enrobage de carbone qui semble recouvrir complètement l'ensemble des grains du matériau.

Au vu de ces résultats, le meilleur enrobage avec du Super P[®] semble être obtenu pour un broyage effectué dans un bol en acier de 250 mL pendant une durée d'au moins 1 heure. C'est en se basant sur ces résultats que les paramètres du broyage avec le carbone Ketjenblack[®] ont été choisis. L'incorporation de cellulose lors de la synthèse permet également un enrobage efficace mais pour des taux de carbone beaucoup plus faibles (~1%). Cependant ces observations au MEB ne suffisent pas pour juger de l'efficacité ou non d'un enrobage, les matériaux enrobés de carbone ont été testés en voltammétrie après obtention d'électrodes.

IV. 2. 2. 2) Performances électrochimiques correspondant aux différents grades de LiTi₂(PO₄)₃.

Afin de comparer les performances de chaque grade de LTPO, des encres ont été préparées avec les différents matériaux, et enduites (sur une épaisseur de 100 µm) sur un collecteur de courant en aluminium puis les électrodes ont été montées en pile bouton.

Pour tous les grades de LTPO sauf le LTP-6, la composition de l'encre en MA (matériau actif) – C -PVdF est la même quelle que soit l'électrode : 80-10-10 (% massique). L'encre faite avec la poudre issue du grade LTP-6 a pour composition : 70-20-10 (% massique). La composition de l'encre est imposée par le grade LTP-6 où il y a un ratio MA : C de 78-22. Au vu des compositions des mélanges après broyage, la formulation des encres n'a nécessité que l'ajout de liant et un ajustement de la teneur en carbone.

Pour la majorité des encres, seul le Super P[®] a été ajouté lors de leur préparation. Cependant, un test a également été effectué avec du Ketjenblack[®] comme additif carboné

pour la poudre notée LTP-cel. Cette électrode sera notée LTP-cel-K. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 62.

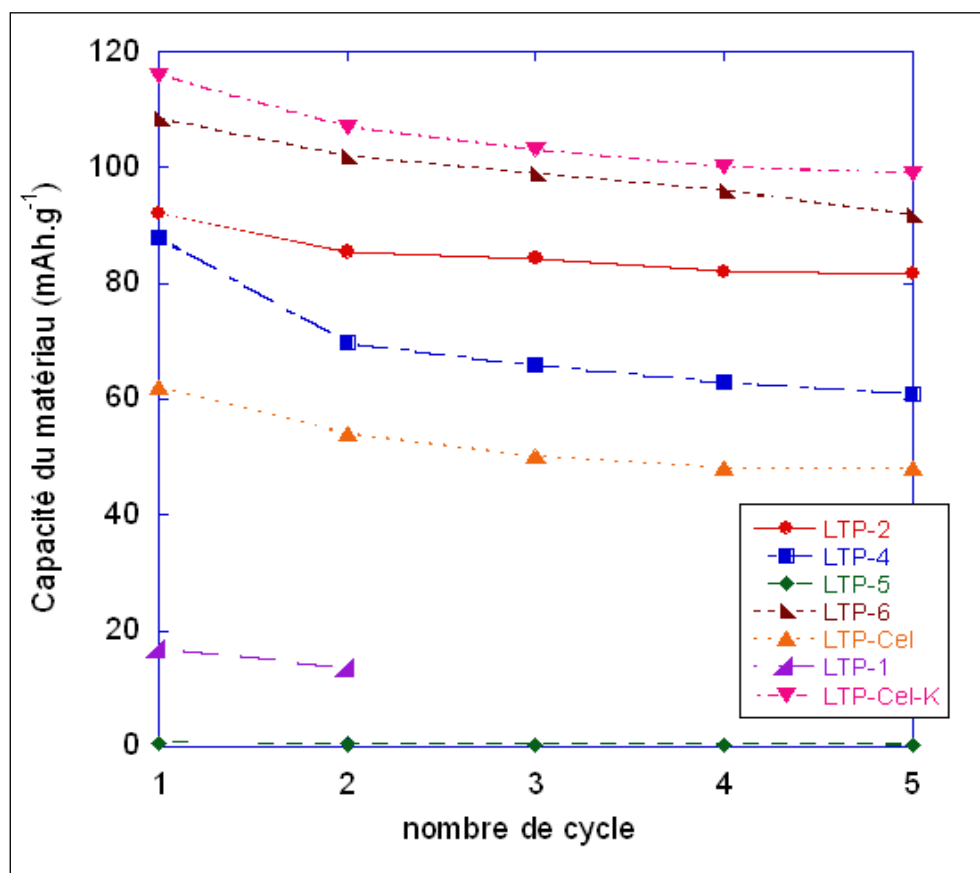


Figure 62 : Performances des différents types de broyage de LTP à C/10.

Dans le tableau 15 sont récapitulées les capacités obtenues pour chaque type de formulation.

Tableau 15 : Capacités obtenues pour les électrodes réalisées à partir des différents grades de LTP.

Ratio MA : C pour le grade de LTP	Formulation d'Electrode en % massique : MA du Grade LTP : Carbone Total : liant PVdF	Capacité moyenne (mAh.g _{MA} ⁻¹)
90 :10	LTP-1 (80 :8 : 12 avec du Super P [®] comme agent carboné)	19
	LTP-2 (80 : 9 : 11 avec du Super P [®] comme agent carboné)	90
	LTP-4 (80 : 10 : 10 avec du Super P [®] comme agent carboné)	70
	LTP-5 (80,5 : 9,5 : 10 avec du Super P [®] comme agent carboné)	1
	LTP-7 (avec du Ketjenblack [®]) la couche active n'adhère pas au collecteur donc non testé.	
80 :20	LTP-6 (69,8 : 20 : 10,2 avec du Super P [®] comme agent carboné)	100
Pas de broyage	LTP-cel (79,5 : 9,9 : 10,6 avec du Super P [®] comme agent carboné)	50
Pas de broyage	LTP-cel-K (79,3 : 10,2 : 10,5 avec du Ketjenblack [®] comme agent carboné)	100

Pour rappel, la capacité théorique de ce matériau d'insertion du lithium est de 138 mAh.g_{MA}⁻¹. Le broyage LTP-7 n'a pu être testé car pour une formulation de 80-10-10, l'encre, une fois sèche, n'adhère pas du tout au collecteur de courant. Ce problème vient essentiellement du carbone Ketjenblack[®] EC 600JD qui a une surface spécifique très importante et qui change fortement les interactions entre l'électrode et le collecteur. Cette grande surface spécifique induit donc un problème d'adhérence lorsque seul du Ketjenblack[®] est utilisé comme source de carbone.

Les tests électrochimiques montrent que l'enrobage a une influence notable sur les performances électrochimiques. Un mauvais enrobage du carbone, cas du LTP-1, entraîne de très mauvaises performances en cyclage. De plus ce matériau se trouve en partie sous

forme d'agrégats, ce qui limite également les performances électrochimiques pour des régimes relativement élevés.

La comparaison des performances des électrodes à base de LTP-2, LTP-4 et LTP-5 montre que plus le broyage est énergétique, via l'utilisation d'un bol en acier associée à une durée de broyage plus longue, plus les performances électrochimiques sont faibles : pour un bol en agate et 30 minutes, la capacité est de $90 \text{ mAh.g}_{\text{MA}}^{-1}$ alors que pour un bol en acier inoxydable elle est de $70 \text{ mAh.g}_{\text{MA}}^{-1}$ au bout d'1 heure et quasiment nulle au bout de 5 heures de broyage.

Lorsque l'on s'intéresse à la quantité de carbone utilisée pour l'enrobage, on constate assez logiquement que plus la teneur en carbone est importante, meilleurs sont les résultats :

- l'électrode LTP-cel contenant un matériau enrobé avec 1% de carbone présente une capacité voisine de $50 \text{ mAh.g}_{\text{MA}}^{-1}$;
- l'électrode LTP-2 contenant un matériau enrobé avec 10% de carbone présente une capacité voisine de $85 \text{ mAh.g}_{\text{MA}}^{-1}$;
- L'électrode LTP-6 contenant un matériau enrobé avec 20% de carbone présente une capacité d'environ $100 \text{ mAh.g}_{\text{MA}}^{-1}$.

L'électrode LTP-6 présente ainsi de bons résultats correspondant à 72% de la capacité théorique du matériau i.e. $138 \text{ mAh.g}_{\text{MA}}^{-1}$

Un test supplémentaire a été effectué en ajoutant non pas du Super P[®] dans la formulation de l'encre à base de LTP-cel mais du Ketjenblack[®]. En comparant les résultats de la pile LTP-cel (faite avec du Super P[®]) et la pile LTP-cel-K (faite avec du Ketjenblack[®]), nous constatons de très bons résultats avec la pile LTP-cel- K avec: une capacité d'environ $100 \text{ mAh.g}_{\text{MA}}^{-1}$. L'ajout de Ketjenblack[®] à la place du Super P[®] est dans ce cas bénéfique, avec une capacité doublée par rapport aux $50 \text{ mAh.g}_{\text{MA}}^{-1}$ obtenus avec du Super P[®]. Ceci peut s'expliquer par la très grande surface spécifique du Ketjenblack[®], assurant un bon réseau électronique au sein de l'électrode.

Ce travail nous a permis de sélectionner les deux broyages : LTP-6 et LTP-cel, qui conduisent à un enrobage de carbone de bonne qualité, nous permettant d'utiliser au mieux le matériau $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Nous n'avons pas écarté le broyage LTP-7 car il nous semble prometteur car il utilise un carbone très divisé. La grande surface spécifique du

carbone Ketjenblack[®] est un atout pour créer un bon réseau électronique comme le montre les résultats obtenus avec l'électrode LTP-cel-K. Cependant, utiliser du Ketjenblack[®] requiert une optimisation de la formulation d'électrode et en étudiant plus particulièrement l'influence de la nature des liants afin d'éviter les problèmes d'adhésion entre la couche active et le collecteur de courant.

Une fois les conditions de broyage établies, nous nous sommes intéressés à la mise en forme d'électrodes pouvant être utilisées en milieu aqueux, neutre ou basique, c'est-à-dire des électrodes avec un collecteur de courant en nickel ou en aluminium (milieu neutre uniquement). Les tests de formulation sur le collecteur en acier inoxydable n'ont pu être réalisés par manque de temps.

IV. 2. 3. Adhésion sur les collecteurs de courant.

Le travail d'étude de l'enrobage nous a permis d'obtenir de bonnes performances avec le matériau $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Cependant, les performances obtenues étaient en milieu organique, avec des encres formulées avec du PVdF sur un collecteur en aluminium. Il nous a donc fallu formuler des encres à base de CMC/NBR ou de PAA à enduire sur des collecteurs de courant en nickel ou en aluminium.

En faisant ces tests de formulation d'encre, nous nous sommes très vite rendu compte que l'enrobage de carbone modifie notablement les interactions entre la couche active et le collecteur, rendant l'accroche quasi nulle dans certains cas et cela surtout en présence de carbone Ketjenblack[®].

IV. 2. 3. 1) Collecteur en aluminium.

Nous avons décidé d'utiliser dans nos études ce collecteur de courant mais, cependant, afin de réduire le nombre d'expériences, nous nous sommes limités pour ce collecteur à des formulations organiques classiques. Dans le Tableau 16 sont regroupés les tests de formulation effectués ainsi que les résultats des tests d'adhérence faits sur les électrodes.

Tableau 16 : Tests de formulation d'électrode à base de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ et résultats d'adhérence des couches actives sur l'aluminium.

Grade LTP et %MA massique	Type Carbone ajouté (%massique)	Liant (%massique)	Résultats méthode quadrillage (Pourcentage de carrés endommagés)	Formulation retenue
LTP-7 (79,1%)	KB (10,6%)	PVdF 6020 (10,3%)	100%	NON
LTP-7 (77,7%)	KB (10,5%)	PVdF B (11,8%)	100%	NON
LTP-7 (77,8%)	KB (4,9%) + VGFC (6,3%)	PVdF 6020 (11%)	100%	NON
LTP-cel (79,3%)	KB (10,2%)	PVdF 6020 (10,5%)	20%	OUI (F1)
LTP-cel (79,5%)	SP (9,9%)	PVdF 6020 (10,6%)	8%	OUI (F2)
LTP-6 (69,8%)	SP (20%)	PVdF 6020 (10,2%)	0%	OUI (F3)

Lorsque du Ketjenblack[®] est utilisé comme carbone dans le broyage, il semble qu'une quantité de PVdF 6020 ou B (PVdF modifié) d'environ 10% en masse dans l'encre, ne suffit pas à faire adhérer la couche active au collecteur d'aluminium. Si par contre le Ketjenblack[®] est ajouté lors de la formulation comme agent carboné, une quantité de liant PVdF 6020 d'environ 10% donne une adhérence correcte (environ 20% d'endommagement).

La grande surface spécifique du Ketjenblack[®] change énormément les interactions au sein même de l'encre. En effet, lorsque nous utilisons du PVdF 6020 comme liant, nous pouvons constater que la couche active ne se délamine pas du collecteur mais plutôt qu'elle s'effrite. Le liant n'arrive pas à lier intimement tous les composants de cette couche active. Lorsque nous utilisons du PVdF B comme liant, la couche active semble avoir une meilleure cohésion grâce à de meilleures interactions mais elle n'adhère cependant toujours pas au collecteur.

Si du Super P[®] est utilisé comme carbone que ce soit dans le broyage ou comme élément carboné ajouté dans la formulation de l'encre, une quantité de PVdF 6020

d'environ 10 % en masse semble parfaitement suffire pour avoir une couche active adhérente au collecteur en aluminium (endommagement $\leq 8\%$).

Au vu de ces résultats, nous avons décidé de retenir pour les tests suivants 3 formulations sur collecteur en aluminium :

- pour le broyage LTP-cel : les 2 formulations avec le Super P[®] et Ketjenblack[®]. Ces formulations seront nommées F1 et F2.
- pour le broyage LTP-6 : la formulation avec le Super P[®]. Cette formulation sera nommée F3 pour la suite.

IV. 2. 3. 2) Collecteur en nickel.

De par l'enrobage de carbone, le pourcentage massique en carbone dans l'électrode se trouve autour de 10%. Cette augmentation du pourcentage de carbone a rendu la formulation en voie aqueuse un peu plus compliquée le carbone présentant un caractère hydrophobe. En effet, pour obtenir une encre homogène, il a été nécessaire d'augmenter la quantité de liant tout en utilisant le moins d'eau possible dans la formulation de l'encre (i.e. avoir un extrait sec le plus grand possible pour éviter tout problème entre l'eau et le carbone hydrophobe). Nous avons également mené en parallèle une formulation en voie organique avec du PVdF comme liant. Les différentes formulations d'encre testées avec les poudres correspondant aux grades LTP-6, LTP-cel et LTP-7 sont rassemblées dans le Tableau 17 ainsi que les résultats des tests d'adhérence faits sur les électrodes avec un collecteur en nickel.

Tableau 17 : Tests de formulation d'électrode à base de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ et résultats d'adhérence des couches actives sur nickel.

Grade LTP et %MA massique	Type Carbone ajouté (%massique)	Liant (%massique)	Principal paramètre modifié	Résultats méthode quadrillage (Pourcentage de carrés endommagés)	Formulation retenue
LTP-7 (77,7%)	KB (4,9%) + VGCF (6,4%)	CMC (7,8%) + NBR (3,2%)	Formulation aqueuse	100%	NON
LTP-7 (70,7%)	KB (4,4%) + VGCF (6,6%)	PVdF 6020 (18,8%)	Formulation organique	100%	NON
LTP-7 (77,3%)	KB (4,9%) + VGCF (5,3%)	PVdF B (12,5%)	Changement de liant organique	0%	OUI (F4)
LTP-7 (77,8%)	KB (5,6%)	CMC (12,6%) + NBR (4%)	Uniquement du KB	20%	OUI (F5)
LTP-cel (72,7%)	KB (5,2%) + VGCF (5,2%)	PVdF 6020 (16,9%)	Diminution liant organique	24%	NON
LTP-cel (78,7%)	KB (4,9%) + VGCF (5,4%)	PVdF B (11%)	Diminution liant organique	0%	OUI (F6)
LTP-cel (73,4%)	SP (19,9%)	CMC (4,2%) + NBR (2,5%)	Utilisation SP	28%	NON
LTP-6 (72%)	SP (20,2%)	CMC (2,2%) + NBR (5,6%)	Utilisation SP	8%	OUI (F7)
LTP-6 (72%)	SP (20,5%)	CMC (4,6%) + NBR (2,9%)	Utilisation SP	8%	OUI (F8)

Ces résultats nous montrent une nouvelle fois que la présence de carbone de type Ketjenblack[®] avec une grande surface spécifique influence grandement les interactions entre la couche active et le collecteur. En effet, quel que soit le liant utilisé, les quantités

de liant doivent être supérieures à 10 % en masse pour avoir une couche active qui adhère au collecteur en nickel lors de l'utilisation du KB.

Lorsqu'une quantité d'environ 5% en masse de Ketjenblack[®] est ajoutée dans l'encre, le liant PVdF 6020 ne permet pas une bonne adhérence même pour un pourcentage massique de 18%. Le PVdF B (PVdF modifié) permet lui une bonne adhérence entre la couche active et le collecteur en nickel.

Concernant le liant CMC/NBR, lorsque l'encre contient environ 12% de CMC et 4% de NBR, l'adhérence est correcte. Cependant si la teneur en Ketjenblack[®] augmente de 5% à 10%, l'adhésion au collecteur en nickel n'est plus assurée. De même si la teneur en liant est inférieure à 10%.

Si l'agent carboné ajouté est du Super P[®], une teneur en carbone de l'ordre de 20% en masse peut être utilisée sans trop augmenter la teneur en liant. Par exemple, une proportion en CMC d'environ 4% et environ 2,5% de NBR semble convenir pour avoir une électrode homogène.

Sur un collecteur en nickel, seules 5 formulations ont été retenues :

- pour le broyage LTP-7 : la formulation avec le PVdF B et celle avec 12,6% de CMC et 4% de NBR, (F4 et F5 respectivement).
- pour le broyage LTP-cel : la formulation avec le PVdF B (F6)
- pour le broyage LTP-6 : les 2 formulations effectuées avec du Super P[®] (F7 et F8).

IV. 2. 4. Performances électrochimiques des formulations d'électrode sélectionnées.

Avec les tests d'adhérence, nous avons pu sélectionner quelques formulations d'électrode. Maintenant nous allons tester les performances électrochimiques de ces électrodes. Nous commencerons en milieu organique puis passerons en milieu aqueux.

IV. 2. 4. 1) En milieu organique.

Les électrodes sélectionnées ont tout d'abord été testées en milieux organique pour vérifier leur fonctionnement. Des électrodes ont été découpées, pressées, séchées puis montées en pile bouton face à du lithium métal. Les résultats sont présentés sur la Figure 63.

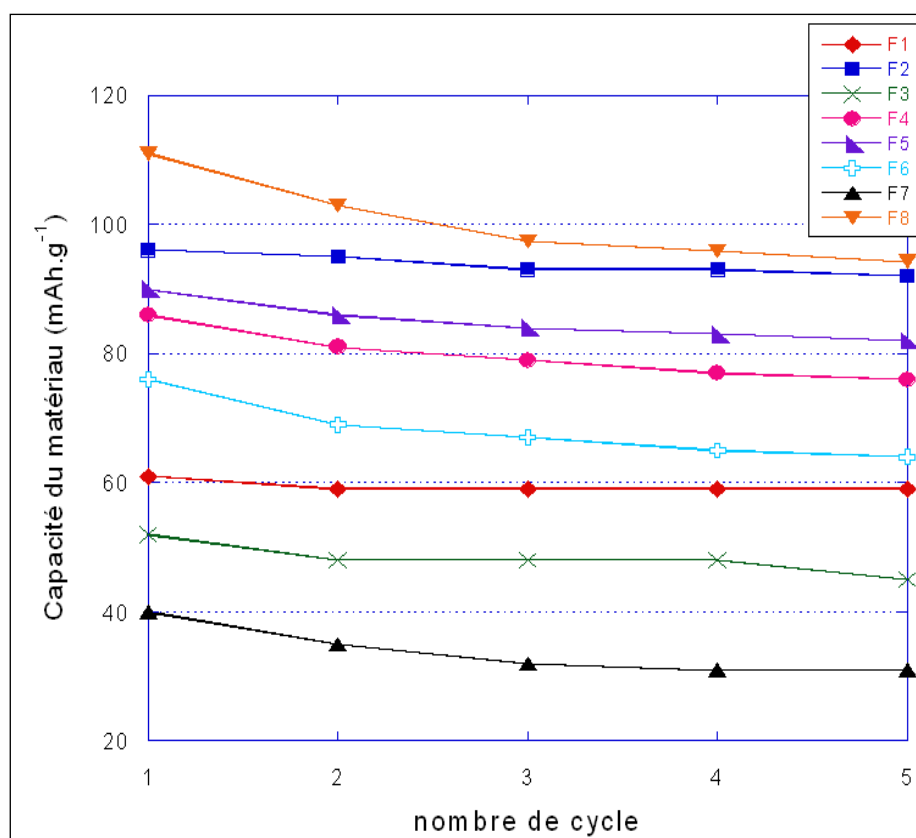


Figure 63 : Performances des différentes formulations d'électrode à base de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ en milieu organique en charge à C/10.

Les électrodes à base de PVdF B (F4 et F6) qui ont une bonne adhérence sur le collecteur présentent des résultats médiocres (capacité $\leq 60 \text{ mAh.g}_{\text{MA}}^{-1}$). La quantité trop importante de liant semble isoler du réseau percolant des particules de matériau actif. Ces formulations ne seront donc pas utilisées pour la suite des tests.

Les électrodes à base de LTP-cel sur aluminium (F1 - KB et F2 - Super P) ne restituent qu'une capacité autour de $65 \text{ mAh.g}_{\text{MA}}^{-1}$ (47% de la capacité théorique) et $30 \text{ mAh.g}_{\text{MA}}^{-1}$ (22% de la capacité théorique) respectivement. Le fait d'ajouter du Ketjenblack® et non du Super P® (différence entre F1 et F2) permet de multiplier par deux les performances de la couche active. Le Ketjenblack® qui est un carbone beaucoup plus dispersé que le Super P® semble assurer un meilleur réseau électronique. Toutefois, l'enrobage de carbone sur cet échantillon, bien que très intime, ne semble pas être suffisant pour assurer un réseau électronique reliant tous les grains au collecteur de courant. L'électrode F2 ne sera donc pas retenue.

Les électrodes faites avec F3 et F5 présentent de bonnes performances avec une capacité restituée se stabilisant après quelques cycles autour de $90 \text{ mAh.g}_{\text{MA}}^{-1}$ (soit 65%

de la capacité théorique), capacité supérieure à celle obtenue pour la formulation F1. Nous avons donc décidé de conserver ces deux formulations pour les tests en milieu aqueux bien que l'une des deux encres soit formulée avec du PVdF 6020.

IV. 2. 4. 2) En milieu aqueux.

Suite aux essais précédents en électrolyte organique, nous avons choisi de retenir deux électrodes correspondant aux formulations de LTP suivantes :

- F3 : LTP-6 (69,8%) : SP (20%) : PVdF 6020 (10,2%) sur aluminium,
- F5 : LTP-7 (77,8%) : KB (5,6%) : CMC (12,6%) : NBR (4%) sur nickel.

Les deux électrodes sélectionnées ont été testées en voltammétrie cyclique via un montage trois électrodes dans LiNO_3 (5M). Rappelons que le matériau actif $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ a un potentiel de fonctionnement à 2,5 V vs Li^+/Li tandis que le potentiel thermodynamique de réduction de l'eau dans ce milieu est de 2,6 V vs Li^+/Li . La Figure 64 présente les voltamogrammes obtenus pour les électrodes de formulation F3 et F5 dans LiNO_3 (5M).

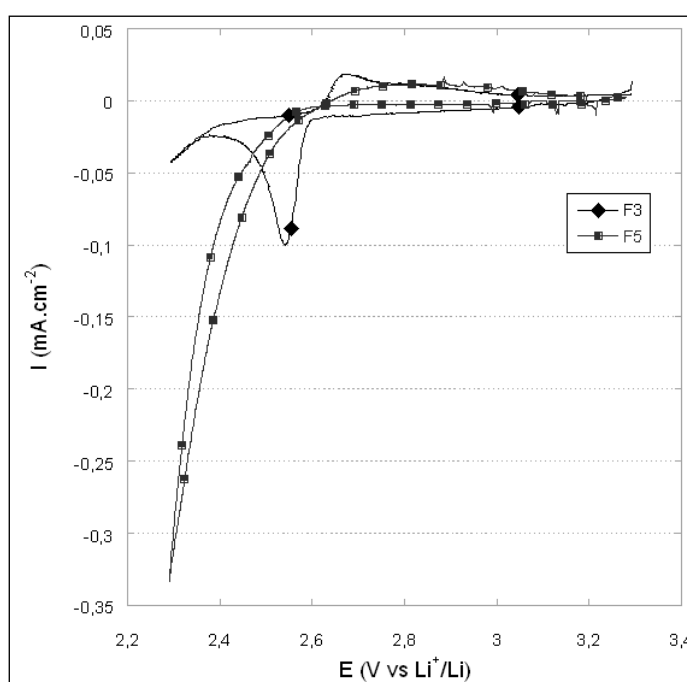


Figure 64 : Voltammétries cyclique du matériau $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ en milieu aqueux LiNO_3 (5M) à $v = 0,01 \text{ mV.s}^{-1}$.

Nous constatons que l'électrode de formulation F5 ne présente pas de pic de réduction avant le mur de dégagement d'hydrogène. Nous observons en effet nettement la réduction de l'eau sur cette électrode à 2,6 V vs Li^+/Li sans observer l'insertion du lithium dans le matériau.

L'électrode F3 quant à elle présente un pic de réduction démarrant à 2,55V *vs* Li⁺/Li, et un pic retour d'oxydation vers 2,6 V relativement étalé. La réduction de l'eau débute pour un potentiel voisin du potentiel du matériau d'électrode. Le courant de réduction de l'eau est cependant beaucoup plus faible que ce qui est obtenu pour l'autre formulation d'électrode. Ce ralentissement de la cinétique de réduction de l'eau pourrait être lié au liant d'électrode utilisé, le PVdF étant moins hydrophile que la CMC.

Lorsque nous calculons la capacité spécifique de cette électrode en charge et en décharge, nous trouvons 42 mAh.g_{MA}⁻¹ et 45 mAh.g_{MA}⁻¹ (soit environ 32% de la capacité théorique du matériau). Ces valeurs relativement faibles pourraient être dues à la réduction concomitante de l'eau, créant un dégagement gazeux au cœur du matériau d'électrode. Une optimisation de la formulation de cette électrode permettrait d'améliorer ses performances afin d'obtenir des performances plus élevées comme celles décrites dans la littérature.

IV. 3. Conclusion

Dans cette partie, nous avons tenté d'élaborer des électrodes négatives pour notre accumulateur Li-ion aqueux. Nous avons utilisé initialement sur deux matériaux d'insertion du lithium : Li₄Ti₅O₁₂ et LiTi₂(PO₄)₃ dont les potentiels d'intercalation sont respectivement 1,55 V et 2,5 V *vs* Li⁺/Li. Chaque matériau a fait l'objet d'une étude de formulation d'électrode afin d'aboutir à des électrodes fonctionnelles pour notre application en milieu aqueux c'est-à-dire pouvant insérer et désinsérer des ions lithium. Cependant, les formulations développées sont loin d'être optimisées et il serait notamment très intéressant en perspective au-delà de cette thèse de mener un travail sur la définition d'une composition optimale pour une application en accumulateur aqueux.

Après avoir développé des électrodes fonctionnelles, nous les avons testées en voltammétrie cyclique en milieu aqueux afin de connaître leur comportement. Nous avons pu constater que la réduction de l'eau intervient à un potentiel proche du potentiel thermodynamique, nous empêchant dans l'état de faire fonctionner l'électrode à base de Li₄Ti₅O₁₂ et rendant l'utilisation de l'électrode LiTi₂(PO₄)₃ délicate, avec une capacité réduite.

Nous avons donc décidé de chercher un moyen de déplacer le mur de réduction de l'eau de quelques centaines de millivolts afin de pouvoir faire fonctionner nos matériaux. Pour cela nous avons choisi d'étudier la passivation de l'électrode au moyen d'un film greffé à

sa surface, ce film devant présenter une conduction ionique vis-à-vis du cation lithium pour assurer le fonctionnement du matériau actif. Dans cette optique, le greffage de différents sels de diazonium commerciaux ou synthétisés à façon a été étudié et fait l'objet du chapitre suivant.

Bibliographie

1. Dudley, J.T., D.P. Wilkinson, G. Thomas, R. LeVae, S. Woo, H. Blom, C. Horvath, M.W. Juzkow, B. Denis, P. Juric, P. Aghakian, and J.R. Dahn, *Conductivity of electrolytes for rechargeable lithium batteries*. Journal of Power Sources, 1991. **35**(1): p. 59-82.
2. Gutmann, V. and E. Wychera, *Coordination reactions in non aqueous solutions - The role of the donor strength*. Inorganic and Nuclear Chemistry Letters, 1966. **2**(9): p. 257-260.
3. Pensado-Rodriguez, O., M. Urquidi-Macdonald, and D.D. Macdonald, *Electrochemical behavior of lithium in alkaline aqueous electrolytes - I. Thermodynamics*. Journal of the Electrochemical Society, 1999. **146**(4): p. 1318-1325.
4. Myung, S.T., Y. Hitoshi, and Y. Sun, *Electrochemical behavior and passivation of current collectors in lithium-ion batteries*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(27): p. 9891-9911.
5. Zhang, S., M.S. Ding, and T.R. Jow, *Self-discharge of Li/LixMn2O4 batteries in relation to corrosion of aluminum cathode substrates*. Journal of Power Sources, 2001. **102**(1-2): p. 16-20.
6. Wang, G.J., N.H. Zhao, L.C. Yang, Y.P. Wu, H.Q. Wu, and R. Holze, *Characteristics of an aqueous rechargeable lithium battery (ARLB)*. Electrochimica Acta, 2007. **52**(15): p. 4911-4915.
7. Cunat, P.J., *Acier inoxydable. Propriétés, Résistance à la corrosion*. Techniques de l'ingénieur, 2000(M4541).
8. Pourbaix, M., *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C -- section 5.2*. 1963, Paris: Gautier Villars & Cie.
9. Pourbaix, M., *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C -- section 14.1*. 1963, Paris: Gautier Villars & Cie.
10. Pourbaix, M., *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C -- section 12.3*. 1963, Paris: Gautier Villars & Cie.
11. Zheng, J.H., W.F. Bogaerts, K. Agema, K. Phlipppo, A. Bruggeman, M.J. Embrechts, and P. Lorenzetto, *Corrosion studies on type AISI 316L stainless steel and other materials in lithium-salt solutions*. Fusion Engineering and Design, 1991. **17**: p. 185-192.
12. Graydon, J.W. and D.W. Kirk, *Corrosion of Nickel and Stainless-Steels in Concentrated Lithium Hydroxide Solutions*. Corrosion, 1990. **46**(12): p. 1021-1028.
13. Fongy, C., *Optimisation d'électrodes composites, pour accumulateurs Li-ion de puissance, élaborées en milieu aqueux*. 2010, Nantes.
14. Denis, Y.W.Y., D. Kazunori, I. Takao, F. Masahisa, and F. Shin, *Effect of Electrode Parameters on LiFePO₄ Cathodes*. Journal of The Electrochemical Society, 2006. **153**(5): p. A835-A839.
15. Porchet, W., *Conception, mise en oeuvre et optimisation d'électrodes composites à bas coût pour accumulateurs Li-ion*. 2008, Nantes.

16. Endo, M., Y.A. Kim, T. Hayashi, K. Nishimura, T. Matusita, K. Miyashita, and M.S. Dresselhaus, *Vapor-grown carbon fibers (VGCFs): Basic properties and their battery applications*. Carbon, 2001. **39**(9): p. 1287-1297.
17. Lee, J.-H., S. Lee, U. Paik, and Y.-M. Choi, *Aqueous processing of natural graphite particulates for lithium-ion battery anodes and their electrochemical performance*. Journal of Power Sources, 2005. **147**(1-2): p. 249-255.
18. Buqa, H., M. Holzapfel, F. Krumeich, C. Veit, and P. Novák, *Study of styrene butadiene rubber and sodium methyl cellulose as binder for negative electrodes in lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2006. **161**(1): p. 617-622.
19. Lee, J.-H., U. Paik, V.A. Hackley, and Y.-M. Choi, *Effect of poly(acrylic acid) on adhesion strength and electrochemical performance of natural graphite negative electrode for lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2006. **161**(1): p. 612-616.
20. Zhang, S.S., K. Xu, and T.R. Jow, *Evaluation on a water-based binder for the graphite anode of Li-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2004. **138**(1-2): p. 226-231.
21. US 05/0158624 A1. 2005.
22. WO 02/47188 A1. 2002.
23. Lestriez, B., S. Bahri, I. Sandu, L. RouÅ©, and D. Guyomard, *On the binding mechanism of CMC in Si negative electrodes for Li-ion batteries*. Electrochemistry Communications, 2007. **9**(12): p. 2801-2806.
24. Drofenik, J., M. Gaberscek, R. Dominko, F.W. Poulsen, M. Mogensen, S. Pejovnik, and J. Jamnik, *Cellulose as a binding material in graphitic anodes for Li ion batteries: a performance and degradation study*. Electrochimica Acta, 2003. **48**(7): p. 883-889.
25. Franger, S., F. Le Cras, C. Bourbon, and H. Rouault, *Comparison between different LiFePO₄ synthesis routes and their influence on its physico-chemical properties*. Journal of Power Sources, 2003. **119-121**: p. 252-257.
26. Xu, K. and A. von Cresce, *Interfacing electrolytes with electrodes in Li ion batteries*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(27): p. 9849-9864.
27. Cai, Z.P., Y. Liang, W.S. Li, L.D. Xing, and Y.H. Liao, *Preparation and performances of LiFePO₄ cathode in aqueous solvent with polyacrylic acid as a binder*. Journal of Power Sources, 2009. **189**(1): p. 547-551.
28. Lee, J.H., J.S. Kim, Y.C. Kim, D.S. Zang, and U. Paik, *Dispersion properties of aqueous-based LiFePO₄ pastes and their electrochemical performance for lithium batteries*. Ultramicroscopy, 2008. **108**(10): p. 1256-1259.
29. Yu, D.Y.W., D. Kazunori, I. Takao, F. Masahisa, and F. Shin, *Effect of Electrode Parameters on LiFePO₄ Cathodes*. Journal of The Electrochemical Society, 2006. **153**(5): p. A835-A839.
30. Zaghib, K., M. Dontigny, P. Charest, J.F. Labrecque, A. Guerfi, M. Kopeck, A. Mauger, F. Gendron, and C.M. Julien, *Aging of LiFePO₄ upon exposure to H₂O*. Journal of Power Sources, 2008. **185**(2): p. 698-710.

31. Wang, G.J., J. Gao, L.J. Fu, N.H. Zhao, Y.P. Wu, and T. Takamura, *Preparation and characteristic of carbon-coated Li₄Ti₅O₁₂ anode material*. Journal of Power Sources, 2007. **174**(2): p. 1109-1112.
32. Liu, G.Q., L. Wen, G.Y. Liu, Q.Y. Wu, H.Z. Luo, B.Y. Ma, and Y.W. Tian, *Synthesis and electrochemical properties of Li₄Ti₅O₁₂*. Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**(22): p. 6427-6432.
33. Yu, H., X. Zhang, A.F. Jalbout, X. Yan, X. Pan, H. Xie, and R. Wang, *High-rate characteristics of novel anode Li₄Ti₅O₁₂/polyacene materials for Li-ion secondary batteries*. Electrochimica Acta, 2008. **53**(12): p. 4200-4204.
34. Lin, Z., X. Hu, Y. Huai, L. Liu, Z. Deng, and J. Suo, *One-step synthesis of Li₄Ti₅O₁₂/C anode material with high performance for lithium-ion batteries*. Solid State Ionics, 2010. **181**(8-10): p. 412-415.
35. Liu, X.H., T. Saito, T. Doi, S. Okada, and J. Yamaki, *Electrochemical properties of rechargeable aqueous lithium ion batteries with an olivine-type cathode and a Nasicon-type anode*. Journal of Power Sources, 2009. **189**(1): p. 706-710.
36. Hiromichi, A., S. Eisuke, S. Yoshihiko, I. Nobuhito, and A. Gin-ya, *Ionic Conductivity of Solid Electrolytes Based on Lithium Titanium Phosphate*. Journal of The Electrochemical Society, 1990. **137**(4): p. 1023-1027.
37. Patoux, S. and C. Masquelier, *Lithium insertion into titanium phosphates, silicates, and sulfates*. Chemistry of Materials, 2002. **14**(12): p. 5057-5068.
38. Wessells, C., F. La Mantia, H. Deshazer, R.A. Huggins, and Y. Cui, *Synthesis and Electrochemical Performance of a Lithium Titanium Phosphate Anode for Aqueous Lithium-Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 2011. **158**(3): p. A352-A355.
39. Kobayashi, Y., T. Takeuchi, M. Tabuchi, K. Ado, and H. Kageyama, *Densification of LiTi₂(PO₄)₃-based solid electrolytes by spark-plasma-sintering*. Journal of Power Sources, 1999. **81-82**: p. 853-858.
40. Luo, J.Y. and Y.Y. Xia, *Aqueous lithium-ion battery LiTi₂(PO₄)₃/LiMn₂O₄ with high power and energy densities as well as superior cycling stability*. Advanced Functional Materials, 2007. **17**(18): p. 3877-3884.
41. Wessells, C., R.A. Huggins, and Y. Cui, *Recent results on aqueous electrolyte cells*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(5): p. 2884-2888.

Chapitre 3 : Protection des électrodes par réduction d'un sel de diazonium

I	LES SELS DE DIAZONIUM UTILISES	137
I. 1.	Présentation	137
I. 2.	Présentation des sels de diazonium sélectionnés	139
I. 3.	Synthèse des sels de diazonium	140
II	MISE AU POINT DU DEPOT SUR UNE ELECTRODE NON ACTIVE	141
II. 1.	Dépôt en milieu organique	141
II. 2.	Dépôt en milieu aqueux	142
II. 2. 1.	Influence du sel LiNO_3 sur la réduction du sel de diazonium	142
II. 2. 2.	Influence du pH	143
III	CARACTERISATION DES FILMS SUR CARBONE VITREUX	146
III. 1.	Détermination des potentiels de réduction des sels de diazonium.	146
III. 2.	Techniques électrochimiques de caractérisation des électrodes modifiées.	148
III. 3.	Caractérisations électrochimiques des dépôts sur carbone vitreux	152
III. 3. 1.	Sel de mono-diazonium	152
III. 3. 2.	Sels di-fonctionnels.	173
IV	FILMS SUR UNE ELECTRODE DE LiFePO_4	190
IV. 1.	Techniques électrochimiques de caractérisation des électrodes de LiFePO_4 modifiées.	190
IV. 2.	Caractérisations électrochimiques des dépôts sur LiFePO_4	194
IV. 2. 1.	Sel de diazonium DC1	194
IV. 2. 2.	Sel de diazonium DS4	200
IV. 2. 3.	Etude du potentiel de réduction de l'eau pour des électrodes de LFP modifiées	202
IV. 2. 4.	Sel de diazonium di-fonctionnel	203
V	CONCLUSION	205

Dans le chapitre 2 nous avons montré que la réduction de l'eau empêchait l'utilisation de certains matériaux d'insertion prometteurs comme matériau actif d'électrode négative. Ces matériaux, outre leurs performances intéressantes, sont nécessaires afin d'augmenter la tension de la cellule lithium-ion en milieu aqueux pour qu'elle soit suffisante en vue d'une application pratique demandant fréquemment une tension nominale supérieure à 1,2 V et de préférence supérieure à 2 V.

Nous avons ainsi cherché à modifier la surface de l'électrode par modification chimique, afin d'augmenter la surtension de réduction de l'eau sans compromettre la cinétique d'insertion/désinsertion du lithium dans le matériau hôte. La modification de surface que nous avons sélectionnée s'appuie sur la chimie des sels de diazonium. Ce chapitre est donc consacré à la synthèse des sels de diazonium, aux conditions de dépôt des films et à la caractérisation des propriétés électrochimiques des électrodes modifiées.

I Les sels de diazonium utilisés

I. 1. Présentation

Les sels de diazonium sont utilisés depuis de nombreuses années afin de modifier, par greffage électrochimique, les surfaces du carbone, du fer, du silicium, du palladium et autres métaux ^[1] pour des applications de protection contre la corrosion ^[2], de fabrication de capteurs ^[3, 4] ou pour l'électronique moléculaire ^[5, 6].

Le groupement azo (RN_2^+) du sel de diazonium se réduit sur la surface du matériau créant ainsi des liaisons covalentes entre le matériau et le cycle aromatique du composé organique (Figure 65).

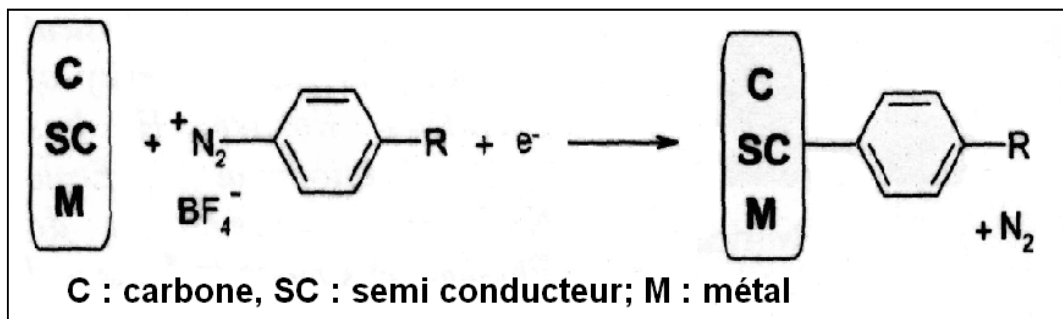


Figure 65 : Schéma de réaction de réduction des sels de diazonium.

Le sel de diazonium doit être dissous dans un l'électrolyte (acétonitrile ou milieu aqueux), puis il est réduit à un potentiel imposé à la surface de l'électrode (l'électrode positive ou négative que nous souhaitons passiver dans notre cas) ^[1].

L'épaisseur et la structure du film vont dépendre de différents paramètres tels que la durée d'électrolyse, le potentiel appliqué, la nature du substrat, la concentration en sel et la nature du diazonium ^[7].

L'utilisation de ces sels, afin de protéger des matériaux d'un milieu extérieur agressif, a surtout été étudiée pour des applications dans le domaine médical. Cependant, très récemment ^[8] le greffage de sels de diazonium a été utilisé afin de modifier la réactivité interfaciale d'un matériau d'électrode pour batterie Li-ion à électrolyte organique.

Cette publication a démontré que la réduction du diazonium (le 4-nitrobenzènediazonium-tétrafluoroborate $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$, BF_4^- (Figure 66)) pouvait avoir lieu « in situ » lors de la première insertion du lithium dans le matériau d'électrode positive $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$.

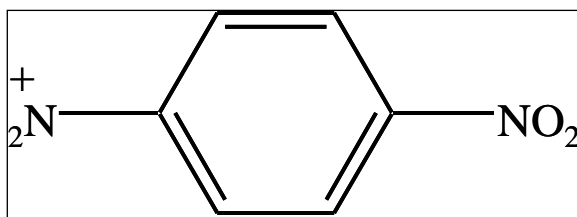


Figure 66 : 4-nitrobenzènediazonium-tétrafluoroborate.

Le dépôt formé ne modifie pas les cinétiques d'insertion/désinsertion des ions lithium au sein de l'électrode et permet de diminuer la réactivité de l'électrode vis-à-vis de l'oxydation de l'électrolyte (électrolyte organique : EC-DMC-LiPF₆ (1M)).

Cette publication résume assez bien le point de départ de notre approche : utiliser un sel de diazonium pour déplacer, vers les potentiels plus négatifs, le potentiel de réduction de l'eau sur l'électrode négative. La réduction du diazonium pourra être effectuée « in situ » lors du premier cycle de la batterie.

Le sel de diazonium choisi doit avoir les propriétés spécifiques suivantes :

- une partie hydrophobe afin de limiter le transport de l'eau à travers le film formé et ainsi décaler, vers les potentiels plus négatifs, la réduction de l'eau.
- Une bonne solvation des ions lithium afin d'obtenir un transport de matière rapide dans le film formé et ne pas limiter les cinétiques d'insertion/désinsertion du cation lithium dans le matériau hôte.

Ces deux propriétés sont antagonistes, en effet les groupements solvatants vis-à-vis du cation lithium sont polaires. Il va donc falloir associer sur une même molécule des groupements polaires et apolaires.

Le choix des sels de diazonium est donc à adapter à la problématique d'un matériau d'électrode en milieu électrolyte aqueux. De plus, peu d'études ayant été réalisées en milieu aqueux le protocole de réduction des sels de diazonium doit lui aussi être défini.

I. 2. Présentation des sels de diazonium sélectionnés

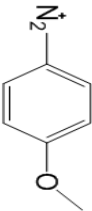
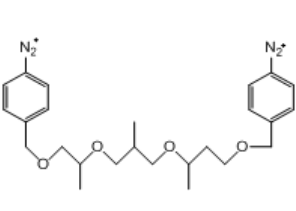
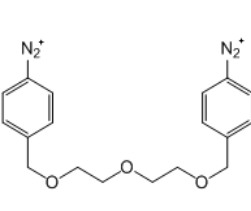
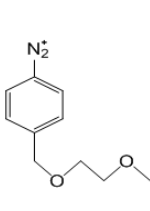
Les sels de diazonium que nous souhaitons utiliser doivent répondre à un cahier des charges bien défini : augmenter sensiblement la surtension de réduction de l'eau sur l'électrode et rester suffisamment conducteur aux ions lithium nécessaires aux réactions d'électrodes.

L'idée est donc de synthétiser différents diazoniums, permettant de moduler les propriétés de solvation et d'hydrophobicité du film formé. Pour cela nous avons associé des groupements éther, pour leur caractère solvant vis-à-vis du cation lithium à une ou deux fonctions diazonium aromatiques, le ou les cycles aromatiques de la molécule assurant le caractère hydrophobe de celle-ci et permettant le greffage de la molécule. De plus, l'utilisation de chaînes à fonction éther de longueur et de nature différentes nous permet de moduler les propriétés du film déposé.

Nous avons donc synthétisé différents sels de diazonium qui se différencient de part leur hydrophobicité et leur caractère solvant.

Nous avons sélectionné un sel de diazonium commercial qui comprend une fonction méthoxy stable électrochimiquement, et ayant une faible polarité, un seul oxygène pour 7 carbones. Afin de moduler la polarité des molécules de diazonium, nous avons synthétisé 3 molécules comprenant des fonctions éther, deux avec des fonctions oxyéthylènes du fait de leur pouvoir de solvation vis-à-vis du cation lithium élevé, une avec des fonctions oxypropylènes moins solvatantes et également moins polaires. Afin de mettre en évidence l'effet de la structure du film greffé, du recouvrement de la surface de l'électrode nous avons utilisé des molécules avec un ou deux unités diazonium aromatiques, ayant une structure oxyéthylène voisine.

Tableau 18 : Sels de diazonium étudiés.

Molécule				
Abréviation	DC1	DS3P	DS2	DS4
Anion	BF ₄ ⁻	BF ₄ ⁻	BF ₄ ⁻	BF ₄ ⁻

I. 3. Synthèse des sels de diazonium

Pour synthétiser ces sels de diazonium, trois étapes sont nécessaires (Figure 67) :

- greffage des groupements aromatiques (nitrobenzène) sur la chaîne éther (éther de glycol)
- réduction des groupements nitro (NO_2) en groupements amino (NH_2)
- diazotation pour obtenir le sel de diazonium final.

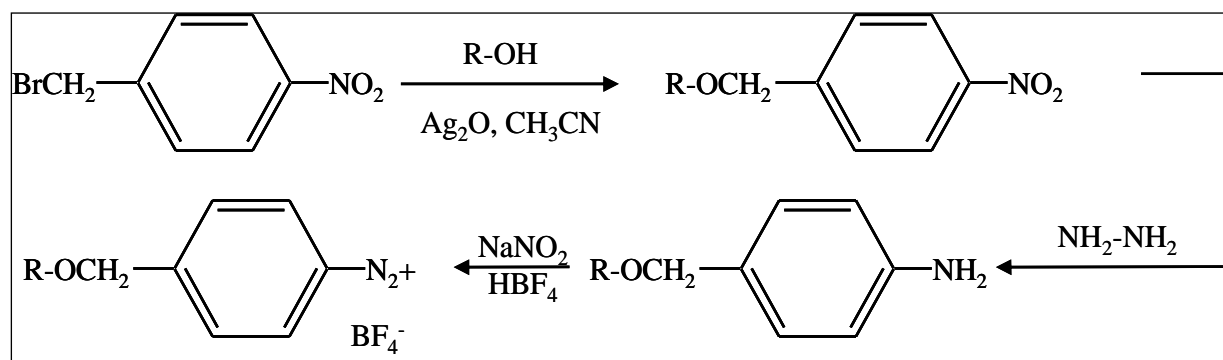


Figure 67 : Schéma réactionnel de la synthèse des sels de diazonium.

Pour ces trois étapes, le protocole opératoire est détaillé dans le chapitre 4 I.1.

La synthèse des différents sels de diazonium est bien maîtrisée au niveau laboratoire avec un rendement global non optimisé d'environ 42%, mais leur stockage reste problématique. Les sels de diazonium synthétisés sont des molécules très réactives, leur stockage doit donc être adapté. En stockant les sels de diazonium sous argon à -30°C , les molécules peuvent être conservées sans dégradation pendant une durée d'un mois.

II Mise au point du dépôt sur une électrode non active

II. 1. Dépôt en milieu organique

La Figure 68 présente les courbes de voltammétrie cycliques obtenues, sur une électrode de carbone vitreux en milieu acétonitrile avec une vitesse de balayage de 20 mV.s^{-1} .

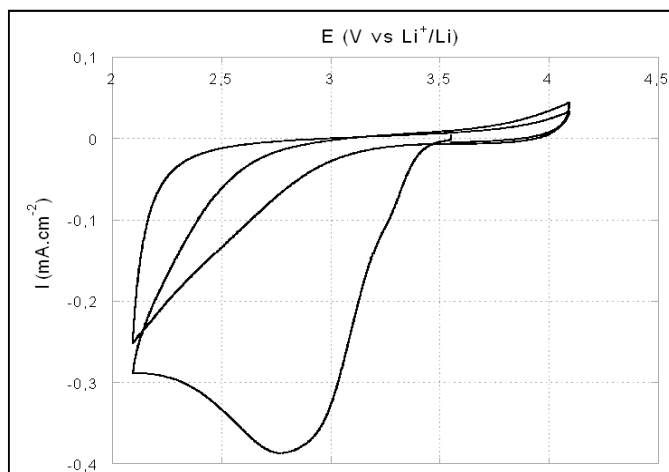
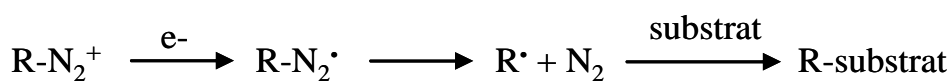


Figure 68 : Dépôt dans l'acétonitrile + TBAP (0,1M) du sel de diazonium DC1 (1,95 mM) sur carbone vitreux à 20 mV.s^{-1} .

Le pic de réduction du sel de diazonium DC1 est observé à un potentiel de $2,75 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$. Cette réaction électrochimique est irréversible, puisqu'aucun pic d'oxydation n'est observé lors du balayage retour, en accord avec le greffage d'un film et l'élimination de diazote (Équation 10).

Équation 10 : Mécanisme de greffage d'un sel de diazonium.



Lors du deuxième balayage, le signal associé à la réduction du sel de diazonium est très fortement diminué, en accord avec la littérature ^[1], du fait de la modification de la surface de l'électrode de carbone, par greffage d'un film qui devient de plus en plus bloquant lors des balayages en potentiel successifs.

II. 2. Dépôt en milieu aqueux

Lorsque l'on veut réduire un sel de diazonium en milieu aqueux, il faut se placer en milieu légèrement acide d'après Brooksby *et al.* [7] et Pinson *et al.* [1]. Nous avons donc évalué l'influence du pH et d'une forte concentration en LiNO_3 sur la réduction de nos sels de diazonium en milieu aqueux.

II. 2. 1. Influence du sel LiNO_3 sur la réduction du sel de diazonium.

L'électrolyte de référence utilisé est constitué d'acide nitrique (HNO_3) à 0,1M en solution aqueuse, $\text{pH} = 1$. Les différents voltamogrammes obtenus suite à l'addition du sel de diazonium DC1 puis de LiNO_3 sont présentés sur la Figure 69.

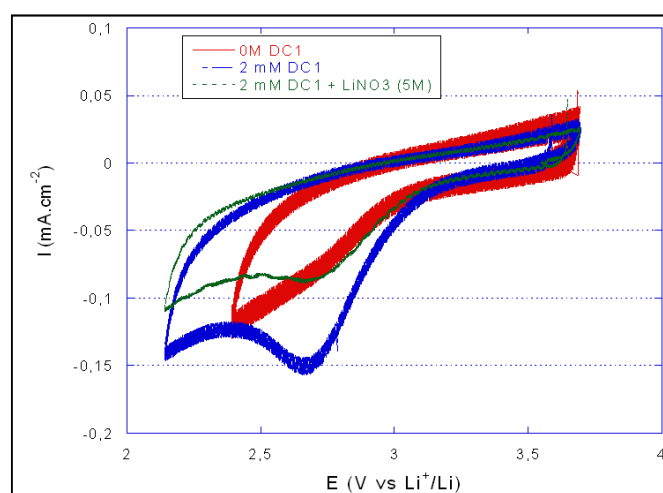


Figure 69 : Courbes de voltammétrie cyclique obtenues en milieu acide 0,1M HNO_3 sur carbone vitreux à 20 mV.s^{-1} .

Le début du mur de réduction des protons sur carbone vitreux en absence de film est observé vers $2,4 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$. Ce potentiel est bien inférieur au potentiel thermodynamique de $2,99 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ dans HNO_3 (0,1M), du fait de la forte surtension de réduction de l'eau sur carbone vitreux liée aux phénomènes d'adsorption couplés à la réduction du proton. Le pic de réduction du sel de diazonium est observé pour un potentiel de $2,7 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$, valeur très proche de celle mesurée en milieu acétonitrile. Cette réaction de réduction est irréversible, aucun pic d'oxydation n'étant observé au balayage retour, comme en milieu organique. L'addition d'une forte concentration de LiNO_3 , $C = 5 \text{ M}$, ne déplace pas la valeur du potentiel de pic, par contre une nette diminution de l'intensité du pic est observée. La quantité de coulombs associés à la réduction du sel de diazonium est diminuée d'un facteur 3 (avec respectivement $780 \text{ } \mu\text{C}$ en absence de LiNO_3 et $250 \text{ } \mu\text{C}$

pour LiNO_3 5M). Cette différence est sans doute associée à la forte augmentation de la viscosité de la solution par addition d'une forte concentration en sel, en effet le courant de pic est directement proportionnel à la racine carrée de la viscosité cinématique. Nous ne pouvons cependant pas écarter une éventuelle diminution de la surface accessible de l'électrode de carbone vitreux par adsorption d'ions dans ce milieu fortement concentré. Suite à la réduction du sel de diazonium, le mur de réduction de l'eau est observé vers 2,15 V vs Li^+/Li soit 200 mV inférieur à la valeur du potentiel de réduction de l'eau sur carbone vitreux avant le dépôt du film. Le film greffé modifie l'état de surface de l'électrode diminuant la cinétique de réduction de l'eau via un ralentissement des phénomènes d'adsorption et/ou du transport de l'eau jusqu'à l'électrode.

Différents balayages en potentiel ont été réalisés dans l'électrolyte LiNO_3 (5M) + 0,1M de HNO_3 (Figure 70)

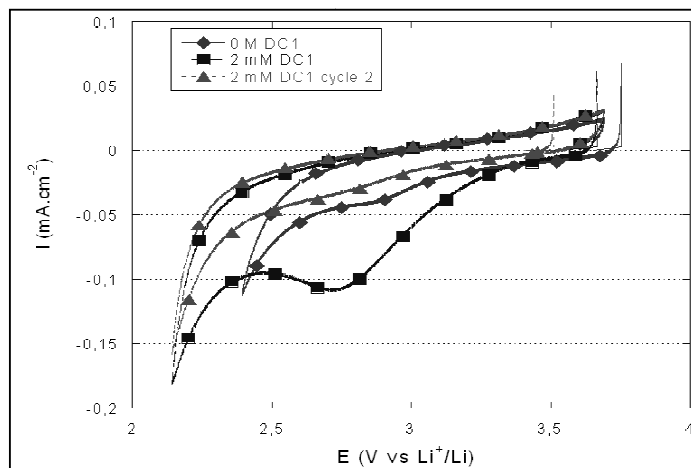


Figure 70 : Courbes de voltammétrie cyclique obtenues dans l'électrolyte LiNO_3 (5M) + 0,1M de HNO_3 à $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (les marqueurs sont présents pour permettre de différencier les courbes).

Comme précédemment, le pic de réduction du sel de diazonium est observé vers 2,7 V vs Li^+/Li lors du premier balayage en potentiel. Lors du deuxième cycle, aucune réduction du sel de diazonium n'est observée. Le comportement est en accord avec les données de la littérature et met en évidence la modification de l'électrode par le dépôt du film.

II. 2. 2. Influence du pH

Pour étudier l'influence du pH sur la réduction du sel de diazonium, plusieurs voltammétries cycliques ont été réalisées dans l'électrolyte LiNO_3 5M avec une concentration en sel de diazonium DC1 voisine de 2 mM. Ces courbes sont présentées sur la Figure 71 et montrent clairement une influence forte du pH sur le potentiel, l'allure et l'aire du pic de réduction du sel de diazonium.

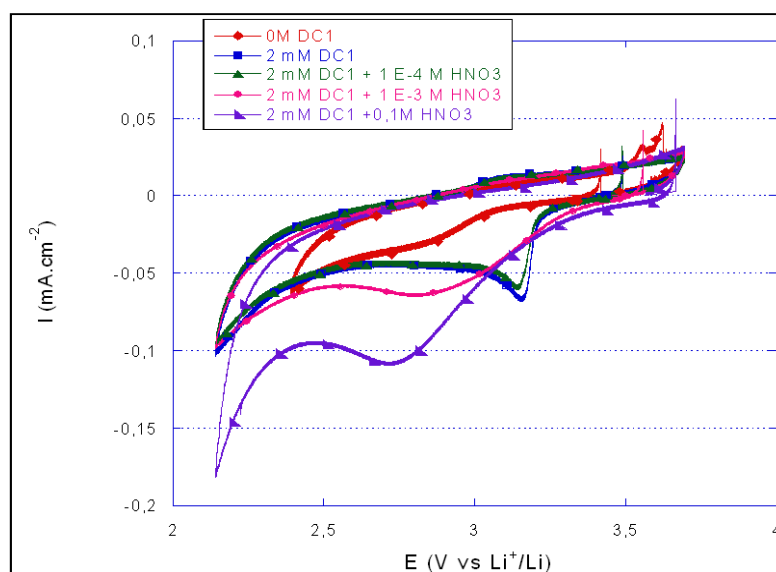


Figure 71 : Courbes de voltammétrie cyclique obtenues dans l'électrolyte LiNO_3 (5M) avec différentes concentrations en HNO_3 , 2 mM de sel de diazonium DC1 et à 20 mV.s^{-1} .

Le sel de diazonium se réduit à des potentiels plus faibles quand le pH diminue, la réduction de la fonction diazonium est donc plus difficile en présence de protons. En effet le pic de réduction est observé à $3,14 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ pour $\text{pH} \approx 5-4$, $2,9 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ pour un $\text{pH}=3$ et $2,7 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ pour $\text{pH}=1$. En milieu neutre ou légèrement acide, l'allure du pic de réduction semble indiquer un phénomène de passivation rapide. En milieu acide, les pics observés sont plus larges et n'indiquent pas une passivation rapide de l'électrode.

Combella *et al.* ^[9] ont proposé un mécanisme où la croissance du film passe par une ré-aromatization du cycle benzénique par transfert d'un électron sur une nouvelle molécule de sel de diazonium en solution et production de protons (Figure 72).

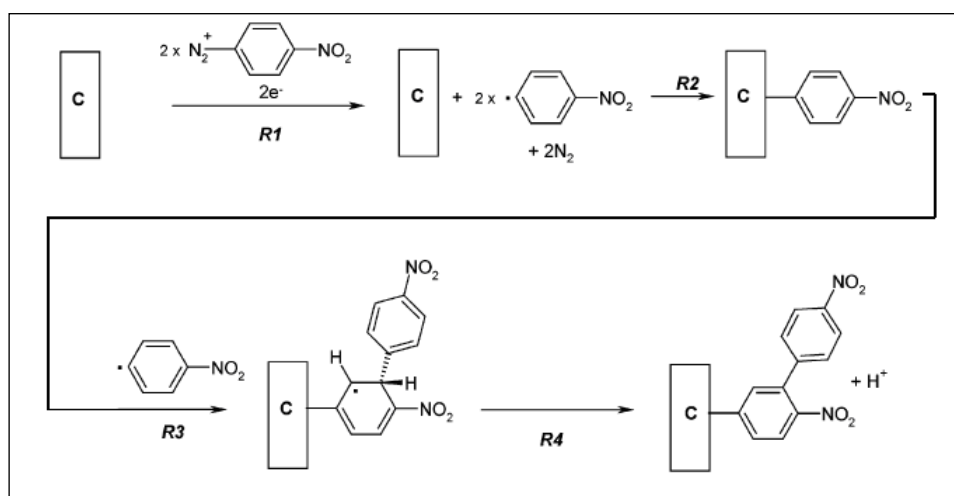


Figure 72 : Mécanisme de croissance proposé par Combella *et al.* ^[9].

Ce mécanisme induit l'échange de deux électrons par chaînes en croissance via un processus analogue à une polymérisation radicalaire, le radical électrogénéré jouant le rôle d'amorceur. Ce mécanisme est favorisé en milieu neutre voire légèrement acide, tandis qu'en milieu acide, cette étape de polymérisation n'est pas favorisée. En conséquence, pour une même épaisseur de film, la quantité de coulombs requise est dépendante du pH. A pH relativement élevé un film épais peut être obtenu pour des faibles quantités de courant tandis qu'en milieu acide, un même film nécessitera des quantités de courant plus élevées. Ceci pourrait être illustré par les résultats obtenus à pH = 4 et 1 (60 μC associé à la réduction du sel de diazonium pour pH = 1 et 40 μC pour pH = 4) toutefois en milieu acide la réduction compétitive du proton ne devient plus négligeable et contribue à une détermination peu précise du nombre de coulombs associé à la réduction du sel de diazonium.

Cependant, le déplacement du mur de réduction de l'eau est observé quel que soit le pH indiquant le caractère passivant des films formés. La passivation de l'électrode peut donc être obtenue dans une large gamme de pH (de neutre à acide).

III Caractérisation des films sur carbone vitreux

La valeur du potentiel de réduction dépend, comme nous l'avons vu précédemment, de la nature du solvant, du pH de la solution (dans le cas des milieux aqueux) mais également de la nature du sel de diazonium. Nous avons donc évalué par voltammétrie le potentiel de réduction des différents sels de diazonium utilisés afin de définir le potentiel à imposer pour réaliser les différents dépôts.

III. 1. Détermination des potentiels de réduction des sels de diazonium.

Les expériences ont été menées par voltammétrie cyclique sur une électrode de carbone vitreux (noté cv dans la suite) de diamètre 3 mm dans une solution d'acétonitrile contenant un sel de perchlorate de tétrabutylammonium (TBAP) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et environ 2 mM du sel de diazonium. La Figure 73 présente les différents voltamogrammes obtenus et les différentes valeurs des potentiels sont récapitulées dans le Tableau 19.

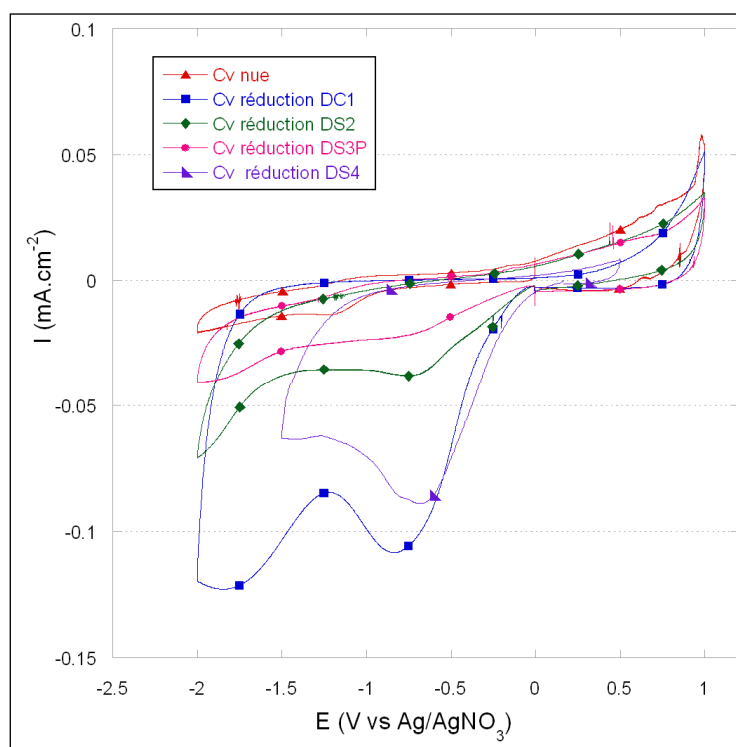
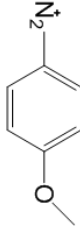
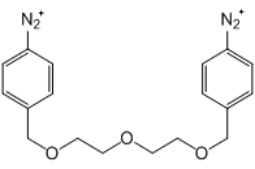
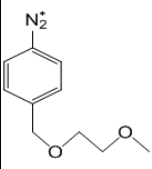
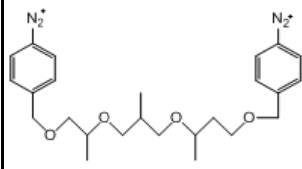


Figure 73 : Réduction des sels de diazonium sur une électrode de carbone vitreux dans l'acétonitrile avec du TBAP ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) et 2 mM de sel de diazonium à 20 mV.s^{-1} (les marqueurs sont présents pour permettre de différencier les courbes). ($E_0 (\text{Ag/AgNO}_3) = 3,59 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$) ^[10].

Tableau 19 : Valeurs du potentiel de pic pour la réduction des sels de diazonium.

Sel de diazonium	DC1	DS2	DS4	DS3P
Potentiel du pic de réduction (V vs Li ⁺ /Li)	2,75	2,88	2,93	2,94
schéma de la molécule				

Les sels de diazonium présentent des potentiels de réduction quasi-identiques, avec un potentiel compris entre 2,88 V et 2,94 V vs Li⁺/Li, à l'exception du DC1 qui se réduit à un potentiel légèrement plus bas, de 2,75 V vs Li⁺/Li. Ce décalage en potentiel est dû au caractère mésomère donneur du groupement méthoxy en para de la fonction diazonium, qui stabilise cette dernière. Les fonctions éthers n'étant pas directement conjuguées à la fonction diazonium, leur nature a un effet négligeable sur le potentiel de réduction et les différents sels de diazoniums à fonction éther se réduisent au même potentiel. Par contre l'intensité du pic de réduction dépend de la nature du sel de diazonium pour des concentrations voisines de 2 mM. Les courants de pics sont beaucoup plus élevés pour les composés DC1 et DS4 ne comprenant qu'une fonction diazonium, avec un courant de l'ordre de 100 mA.cm⁻², alors que le courant est inférieur ou égal à 30 mA.cm⁻² pour les composés di-fonctionnels.

Pour une réaction irréversible ^[11], le courant de pic est proportionnel à la concentration en solution, au coefficient de diffusion et à la racine carrée de la vitesse de balayage selon l'expression :

$$i_p = (2,99 \times 10^5) n^\alpha (n_a)^{\frac{1}{2}} A C_{\text{diazo}} \times D_{\text{diazo}}^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}}$$

Équation 11

Avec n le nombre d'électron global, n_a le nombre d'électron de l'étape cinétiquement limitante, α le coefficient de transfert, D_{diazo} le coefficient de diffusion du sel de diazonium, C_{diazo} la concentration du sel de diazonium en solution, A la surface de l'électrode et v la vitesse de balayage.

La différence importante observée pour les courants de pic ne peut pas simplement être expliquée par une différence de coefficients de diffusion ou de cinétiques de réactions

électrochimiques mais pourrait être associée à une diminution de la surface de l'électrode liée à un blocage plus rapide de l'électrode, à l'échelle de temps de la voltammétrie cyclique, via le film formé en surface avec des composés possédant deux fonctions de greffage. Cet effet sera rediscuté de manière approfondie dans la suite de ce chapitre.

III. 2. Techniques électrochimiques de caractérisation des électrodes modifiées.

Notre étude a eu pour but de déterminer la durée nécessaire et suffisante pour déposer un film couvrant, passivant pour la réduction de l'eau et conducteur ionique, sur une électrode afin d'avoir un effet optimal pour une utilisation en accumulateur Li-ion en milieu aqueux dans le but d'obtenir un déplacement vers les potentiels cathodiques de la réduction de l'eau sans limiter pour autant le transport et l'insertion/désinsertion des ions lithium. Dans ces conditions, la quantité de courant associée à la réduction des fonctions diazoniums, liée à la durée du dépôt, va conditionner le recouvrement total ou partiel de l'électrode, puis pour un recouvrement total, l'épaisseur du film. Cependant l'obtention d'un film trop épais entraînera une limitation du transport des ions lithium au sein de l'électrode.

Les différents dépôts ont été effectués en imposant un potentiel proche du potentiel du pic de réduction du sel de diazonium étudié, sauf dans le cas de DC1 où le potentiel appliqué est de 2,84 V vs Li^+/Li (suite à une étude préliminaire effectuée pour chaque sel de diazonium afin de fixer le potentiel permettant d'obtenir, pour une quantité de coulombs donnée, la diminution du potentiel de réduction de l'eau la plus élevée). Le dépôt est réalisé pendant une durée définie, variant de 0,1s à 10s sans agitation de la solution. L'évolution du courant en fonction du temps pour l'un des dépôts réalisé est représentée sur la Figure 74 a).

Afin de caractériser les films obtenus et ses propriétés en milieu aqueux LiNO_3 (5M), différentes caractérisations électrochimiques ont été menées. Pour suivre l'effet de l'épaisseur du film sur la cinétique de transfert de charge, une sonde de chlorure de ruthénium hexamine, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}(\text{Cl}^-)_3$ a été utilisée. Cette sonde, qui se réduit de manière rapide et réversible sur électrode nue, a été préférée du fait de sa bonne solubilité dans l'eau à une autre sonde classiquement utilisée en milieu organique, le couple ferrocène/ferrocinium. De plus la sonde $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+},(\text{Cl}^-)_3$ est peu sensible à la nature du carbone, ce qui permet d'avoir une réponse qui va exclusivement être associée à la

présence du film ^[12]. Les mesures ont été effectuées dans une solution aqueuse + LiNO₃ 5M contenant 5 mM de Ru(NH₃)₆³⁺, en balayant à une vitesse de 20 mV.s⁻¹ entre 2,8 V et 3,3 V vs Li⁺/Li (Figure 74 c)).

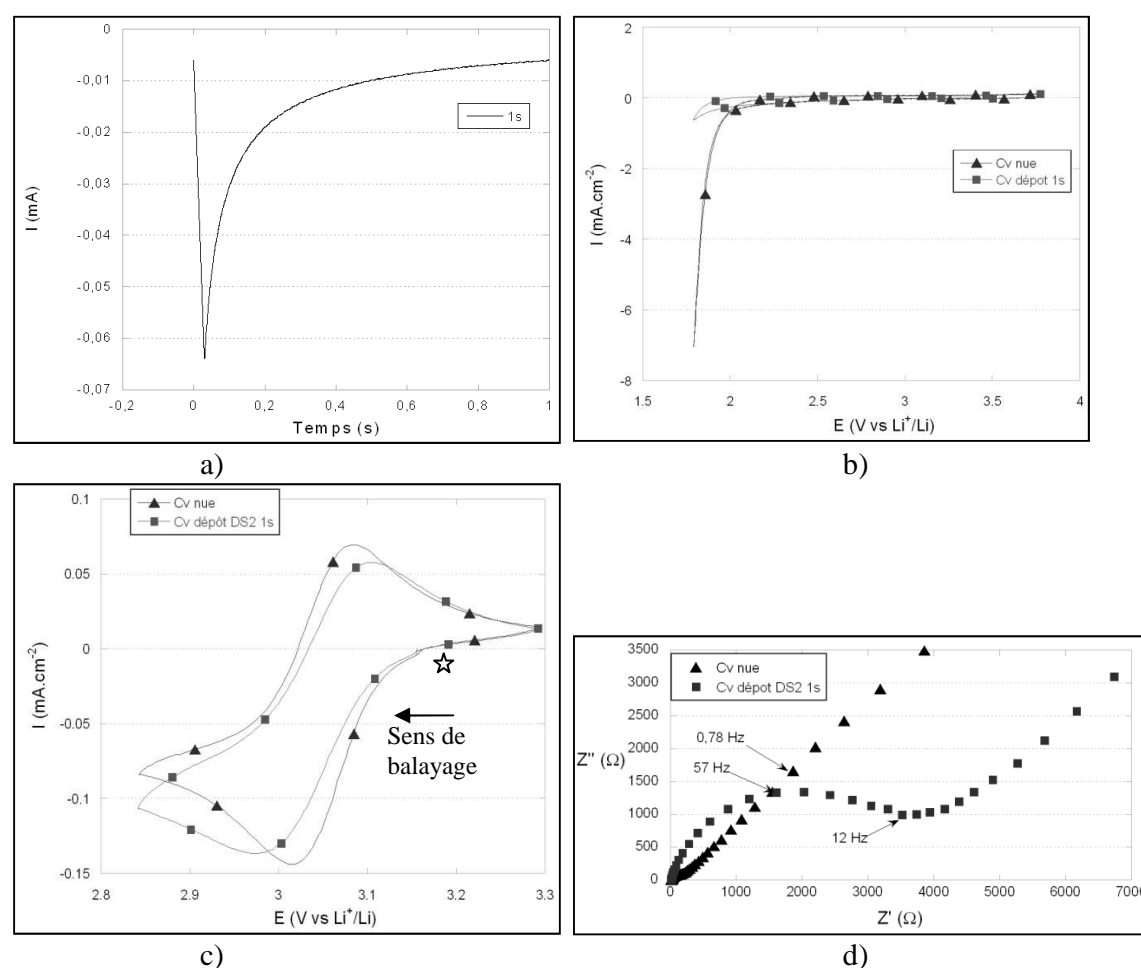


Figure 74 :

- a) Dépôt à partir du composé DS2 sur une électrode de carbone vitreux dans l'acétonitrile + TBAP (0,1 M) en mode potentiostatique, $E = 2,94$ V vs Li⁺/Li.
- b) Courbe de voltammétrie de l'électrode après dépôt du film à partir du composé DS2 dans LiNO₃ (5M)/eau, 20 mV.s⁻¹.
- c) Courbe de voltammétrie cyclique de la sonde de Ru(NH₃)₆³⁺ (5mM) dans LiNO₃ (5M)/eau (les marqueurs sont présents pour permettre de différencier les courbes), 20 mV.s⁻¹.
- d) Spectre d'impédance des électrodes nues et modifiées, au potentiel standard du couple Ru^{III}/Ru^{II} en milieu eau+ sonde Ru(NH₃)₆³⁺ (5mM) +LiNO₃ (5M).

Les propriétés du transfert de charge ont été évaluées par spectroscopie d'impédance électrochimique (Figure 74 d)). Les mesures ont été réalisées entre 65 kHz et 1 Hz, à un potentiel fixé de 3,04 V vs Li⁺/Li qui correspond au potentiel à l'équilibre du couple Ru^{III}/Ru^{II}. Nous avons vérifié lors d'un balayage en fréquence aller et retour que les spectres d'impédance étaient superposables, confirmant l'état stationnaire de notre système durant la mesure.

Si l'on regarde rapidement les évolutions observées pour les différentes expériences menées, nous constatons l'effet bénéfique sur le potentiel de réduction de l'eau de la modification chimique de l'électrode de carbone vitreux, et ce même pour des durées courtes d'électrolyse (Figure 74 b)). L'étude par voltammétrie cyclique (Figure 74 c)) montre que la sonde $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ est un système rapide sur carbone vitreux, avec une différence de potentiel, ΔE_p de 68 mV sans dépôt. Le film greffé en surface induit une augmentation de la différence de potentiel, avec ΔE_p de 133 mV, entre les pics de réduction et d'oxydation. On note également une diminution de l'intensité des pics d'oxydation et de réduction. Ces évolutions du signal traduisent un ralentissement de la cinétique de la réaction électrochimique limitée par le transport de matière et/ou le transfert de charge.

La réponse par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est aussi nettement modifiée par la présence du film (Figure 74 d)). Cette étude nous permettra de séparer les limitations dues au transfert de charge et au transport de matière, ces deux phénomènes n'ayant pas lieu aux mêmes fréquences.

La réponse par SIE de la réaction électrochimique $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ sur une électrode de carbone vitreux se décompose en une résistance à haute fréquence (HF) associée à la résistance de l'électrolyte, R_s , un demi-cercle à moyenne fréquence associé au transfert de charge, avec R_{tc} la résistance de transfert de charge, et C_{dc} la capacité de la double couche. A basse fréquence (BF), une droite à 45° est observée, associée au transport de matière. La modification de la surface de l'électrode ayant des effets sur le transfert d'électrons et/ou le transport de matière va modifier la réponse par SIE. Cette évolution va nous permettre de suivre l'effet de la modification de l'électrode sur les paramètres cinétiques de la réaction $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$.

La réponse électrique du circuit équivalent donné sur la Figure 75 peut être utilisée pour lisser les courbes expérimentales et déterminer les valeurs de R_s , R_{tc} et C_{dc} , paramètres définis dans le paragraphe précédent.

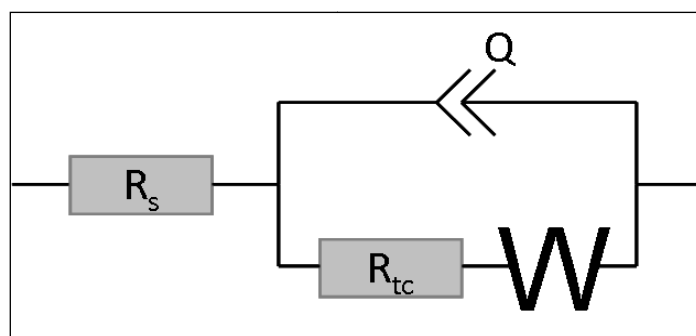


Figure 75 : Circuit électrique équivalent.

Dans notre étude, l'utilisation d'un composant CPE (noté Q) pour décrire la capacité de la double couche, s'est imposée. En effet il permet une meilleure modélisation du comportement à moyenne fréquence du système (Figure 76) en intégrant le décentrage du demi-cercle.

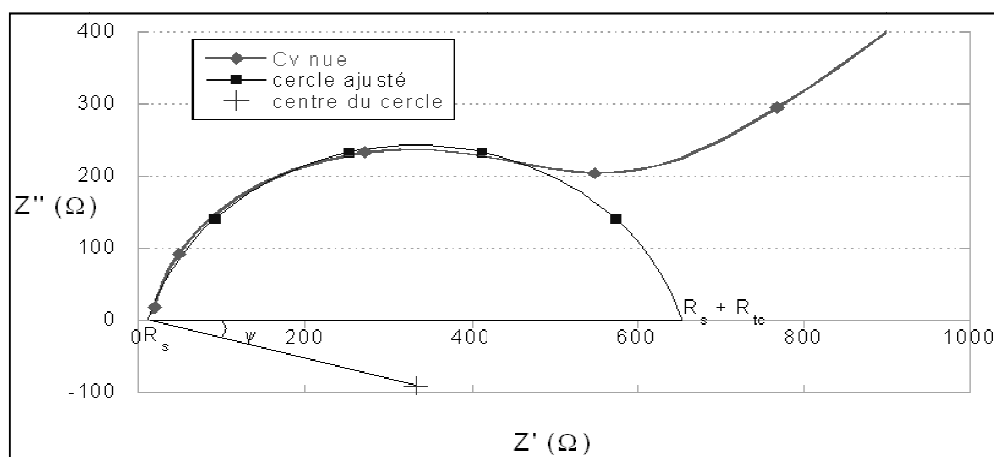


Figure 76 : SIE d'une électrode de carbone vitreux nue dans LiNO_3 (5M) + $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ (5mM) avec modélisation de la réponse par le circuit équivalent proposé Figure 75.

Le composant électrique CPE est couramment utilisé, en place d'une pure capacité. Le CPE est mentionné pour la première fois dans la littérature par Fricke ^[13] où il est décrit comme une dispersion de capacités ou un changement de capacités en fonction de la fréquence. La signification physique du CPE est multiple et n'est pas toujours très claire. La littérature donne un certain nombre de cas dans lesquels le remplacement d'une capacité par un CPE est effectué. Le CPE peut être relié à un phénomène physique particulier : l'hétérogénéité et la rugosité de surface ^[14, 15], l'électrode poreuse ^[16, 17] et/ou des phénomènes d'adsorption lents ^[18].

Afin de modéliser la zone BF du graphique d'impédance liée à la diffusion du $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ dans l'électrolyte, nous avons remplacé l'impédance de diffusion de Warburg par un CPE

en série. Le choix de cet élément est purement empirique, mais il permet une bonne superposition des points calculés avec les points expérimentaux. De plus, le nombre de points dans la partie BF du graphique d'impédance ne permet pas d'obtenir les paramètres associés à la diffusion semi-infinie avec une bonne précision. Le modèle complet choisi pour représenter le comportement de l'électrode composite et de l'électrolyte est donc celui de la Figure 77.

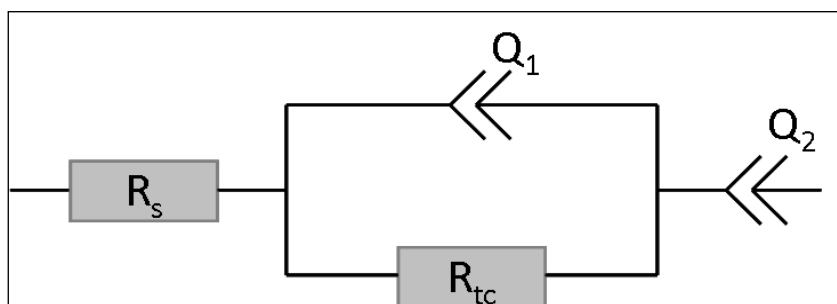


Figure 77 : Circuit électrique équivalent complet choisi.

Le temps caractéristique du transfert de charge τ est donné par $\tau = Q \times R_{tr}$.

III. 3. Caractérisations électrochimiques des dépôts sur carbone vitreux.

III. 3. 1. Sel de mono-diazonium.

III. 3. 1. 1) Réaction de réduction du sel de diazonium DS4.

Afin d'obtenir des données quantitatives sur la réaction de réduction des sels de diazonium, il nous faut utiliser la relation qui associe le courant au potentiel en utilisant la loi de Butler-Volmer ^[11] qui régit les cinétiques des réactions électrochimiques

$$i = F A k^0 [C_O(0, t) \times e^{-\alpha f(E-E^0)} - C_R(0, t) \times e^{(1-\alpha)f(E-E^0)}]$$

Équation 12

avec, F la constante de Faraday, A l'aire de l'électrode, k^0 la constante de vitesse, $C_O(0, t)$ la concentration à l'interface de l'espèce oxydante, $C_R(0, t)$ la concentration à l'interface de l'espèce réductrice, $E^0_{O/R}$ le potentiel standard du couple Ox/Red et E le potentiel de l'électrode.

En utilisant la loi de Fick qui permet de déterminer la concentration en espèces électroactives à l'interface électrolyte/électrode, il est possible, dans des cas particuliers

simples, d'avoir une expression analytique de l'évolution du courant en fonction du temps.

Dans le cas d'une réaction électrochimique, réversible ou non, se produisant sur une électrode plane, à une valeur de potentiel où la réaction est limitée par le transport de matière, le courant évolue en fonction de l'inverse de la racine carrée du temps selon l'expression de Cottrell ^[11] :

$$i(t) = \frac{nFAD_{\text{diazo}}^{\frac{1}{2}} \times C_{\text{diazo}}}{\pi^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}}$$

Équation 13

avec, D_{diazo} et C_{diazo} * respectivement le coefficient de diffusion du sel de diazonium et la concentration du sel de diazonium dans l'électrolyte, A la surface de l'électrode, F la constante de Faraday, n le nombre d'électrons mis en jeu et t le temps.

Pour les différentes électrolyses réalisées (différentes durées de dépôt), l'évolution du courant en fonction du temps est identique avec des valeurs de courant relativement proches et une décroissance très rapide de la valeur de courant. Il faut cependant noter, du fait de la difficulté d'obtenir un état de surface identique avant chaque dépôt (liée à la difficulté de polir parfaitement l'électrode), que les courants initiaux peuvent varier de 20% environ, d'où des capacités coulombiques variables pour une même durée de dépôt (Figure 78).

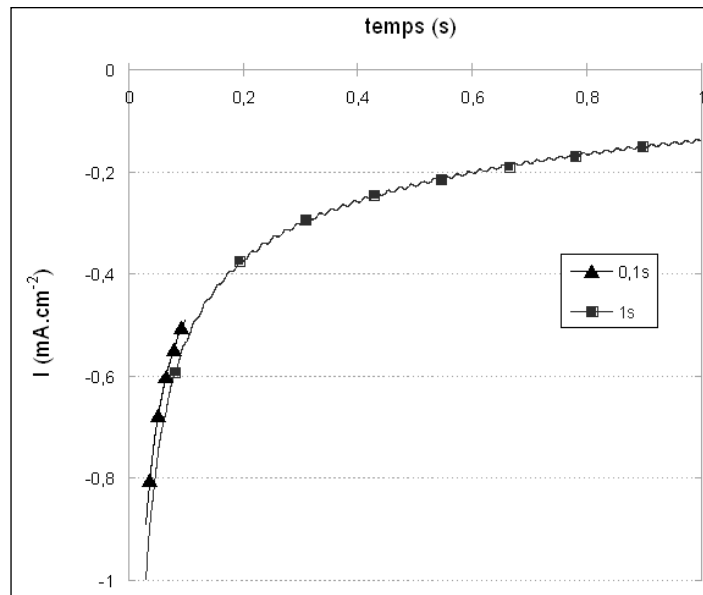


Figure 78 : Représentation $i=f(t)$ pour les dépôts de 0,1s et 1s avec le composé DS4 à $E = 2,89 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ (les marqueurs sont présents pour permettre de différencier les courbes).

Afin de mettre en évidence une éventuelle limitation de la cinétique de la réaction électrochimique par le transport de matière, l'évolution du courant a été portée en fonction de l'inverse de la racine carrée du temps pour deux durées de dépôt 0,1s (Figure 79) et 2s (Figure 80).

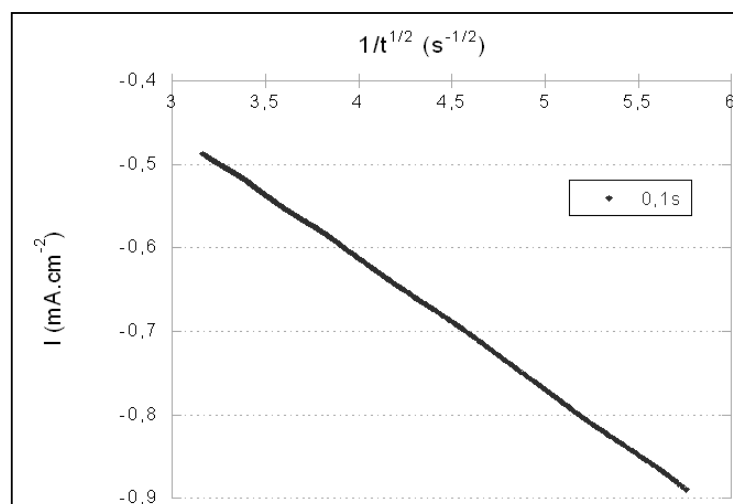


Figure 79 : Densité de courant en fonction de l'inverse de la racine carrée du temps lors de la réduction du composé DS4, à un potentiel de 2,89 V vs Li^+/Li sur électrode de carbone vitreux, pendant 0,1s.

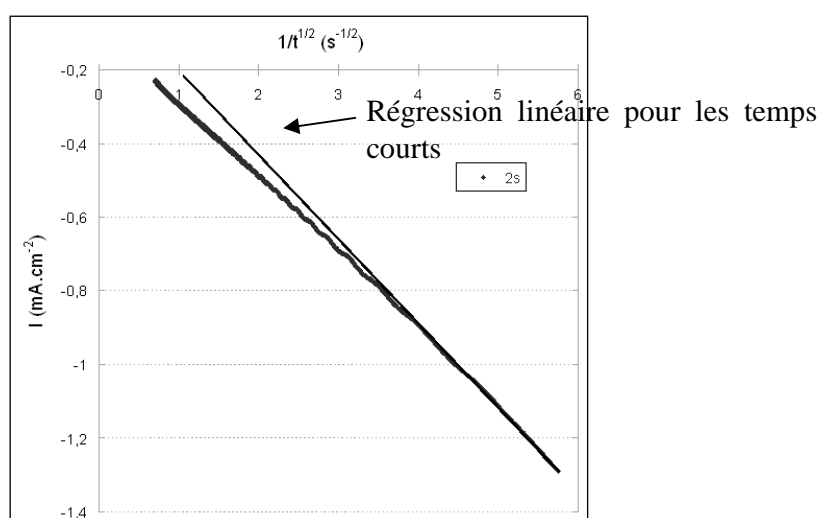


Figure 80 : Densité de courant en fonction du temps lors de la réduction du composé DS4, à un potentiel de 2,89 V vs Li^+/Li sur l'électrode de carbone vitreux, pendant 2s.

L'évolution du courant en fonction de l'inverse de la racine carrée de t est linéaire sur des temps très courts, de l'ordre de 0,3 seconde (soit $1/t^{1/2} = 1,83 \text{ s}^{-1/2}$). Pour des temps plus longs un écart à la linéarité est obtenu (Figure 80).

A partir de la droite obtenue pour les temps courts, le coefficient de diffusion du sel de diazonium en solution a été calculé et estimé à $2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à température ambiante

dans un milieu acétonitrile + TBA perchlorate (0,1 M). Cette valeur est relativement faible, comparativement à la valeur obtenue pour le couple ferrocène de $2,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans l'acétonitrile ^[19]. Cette différence pourrait être associée à un volume hydrodynamique du sel de diazonium solvatée relativement élevée. Pour les temps longs, la pente de la courbe devient plus faible (Figure 80).

En utilisant des calculs théoriques de modélisation moléculaire, la concentration surfacique permettant un recouvrement de la surface par une couche compacte de nitrophenyl est voisine de $1,2 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ (soit une densité de 7 molécules.nm⁻²) ^[20]. Si l'on admet que le substituant en para du carbone lié de manière covalente à la surface de l'électrode va se positionner préférentiellement perpendiculairement à la surface de l'électrode, la longueur de celui-ci va essentiellement avoir un effet sur l'épaisseur du film mais peu sur la surface prise par la molécule à la surface de l'électrode. On peut donc raisonnablement supposer qu'une couche compacte du (1-oxyméthyle-2-oxyméthylène éthane) phényl a, comme pour le nitrophenyl, une densité de $1,2 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$. En considérant que la réduction de la fonction diazonium est un processus mono-électronique, ce recouvrement total correspond à $127 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$, soit à un nombre de coulombs d'environ $9 \mu\text{C}$ pour notre électrode de diamètre 3 mm. Il faut noter que dans ce cas, nous faisons l'hypothèse que la surface est la surface géométrique de l'électrode, nous n'avons pas tenu compte d'une éventuelle rugosité de surface qui pourrait modifier les valeurs obtenues – néanmoins le polissage fin de l'électrode doit permettre de réduire significativement cette rugosité de surface. Pour les dépôts obtenus à partir du DS4, cette quantité de coulombs est obtenue dès 0,3s.

Ainsi, il semble normal de ne pas avoir une décroissance du courant en fonction de l'inverse de la racine carrée du temps pour des temps supérieurs à 0,3s. En effet, outre une forte diminution de la surface de l'électrode, le film formé modifie les phénomènes de transport et de transfert. Après le dépôt d'une monocouche, le film va croître par réduction des fonctions aromatiques greffées sur l'électrode et par transfert d'électrons à des molécules de sel de diazonium en solution ou présentes dans le film. La réduction de la fonction diazonium induit alors le greffage d'une nouvelle molécule aromatique substituée sur la chaîne aromatique en croissance. Mais ce mécanisme complexe ne peut pas être simplement limité par le transport de matière dans l'électrolyte, d'autres phénomènes limitants interviennent comme le transfert d'électron à travers le film en croissance (que l'on ne peut pas considérer comme rapide) et la diffusion des espèces à

travers le film. De plus, le transport de matière dans l'électrolyte peut également évoluer, avec la variation de l'épaisseur de la couche de diffusion, lors de la consommation du sel de diazonium.

Pour des durées d'électrolyse longues, telles que 10s, le nombre de coulombs associé à la réduction du diazonium est de 160 μC , ce qui correspondrait à un film composé d'une superposition d'une dizaine de molécules d'éther aromatique. Des épaisseurs d'une dizaine de molécules ont également été reportées dans la littérature lors du greffage du nitrobenzène via des fonctions diazoniums ^[7].

III. 3. 1. 2) Réponse électrochimique du complexe $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ pour DS4.

Les propriétés électrochimiques des différents films formés ont été évaluées par les techniques électrochimiques présentées au paragraphe III 2.

1. Etude par voltammétrie cyclique.

La réponse électrochimique par voltammétrie cyclique du $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ sur l'électrode modifiée dépend de la durée du dépôt, donc du nombre de coulombs échangés. Un net élargissement de l'écart entre les pics d'oxydation et de réduction et une diminution des intensités des pics sont obtenus lorsque la durée du dépôt augmente, c'est-à-dire avec l'augmentation de l'épaisseur du film (Figure 81 et Tableau 20).

Le système électrochimique $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ rapide sur carbone vitreux, avec un ΔE_p de 68 mV, est ralenti sur les électrodes modifiées. L'écart entre les potentiels de pics augmente avec l'épaisseur du dépôt, en accord avec un système de plus en plus ralenti, jusqu'à atteindre un ΔE_p de 250 mV pour un dépôt d'une dizaine de couches de molécules. Cette évolution peut être associée à une limitation du transport des espèces redox dans le film ou une limitation du transfert de charge, en effet ces deux phénomènes induisent un ralentissement de la réaction électrochimique (ΔE_p augmenté) et une diminution des courants de pics. Les courants de pic sont diminués de 25%, entre la réponse obtenue sur électrode nue et celle obtenue sur une électrode modifiée après 10s de dépôt.

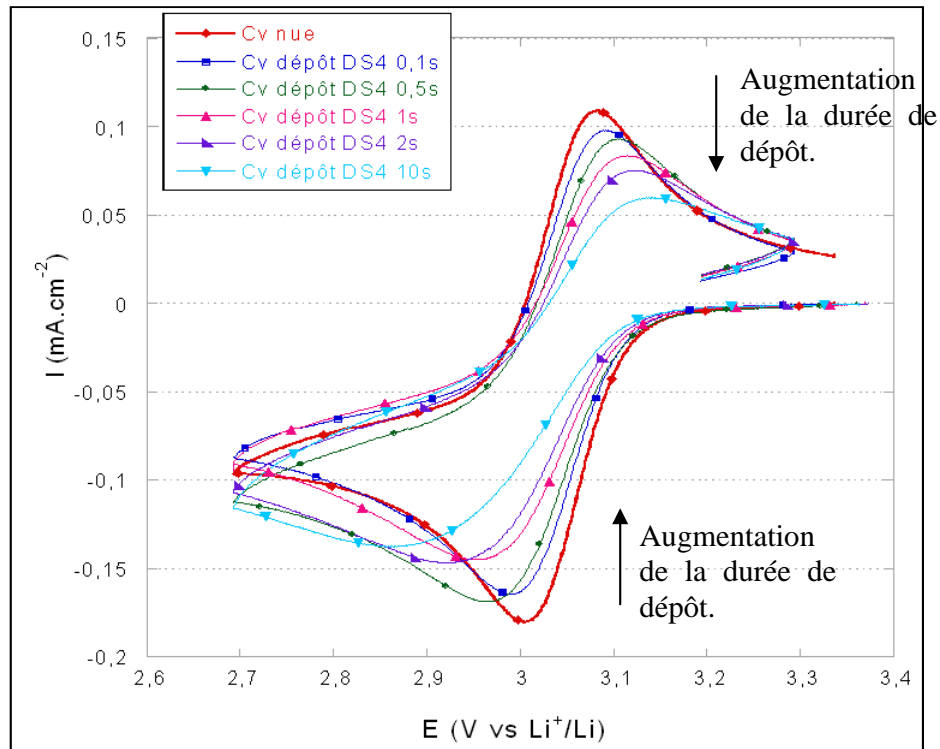


Figure 81 : Influence de la durée du dépôt sur la réponse électrochimique du couple $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ (5mM) dans LiNO_3 (5M) sur une électrode de carbone vitreux modifiée par réduction du sel de diazonium DS4 (les marqueurs sont présents pour permettre de différencier les courbes).

Tableau 20 : Ecarts entre les potentiels de pics et valeurs de densité de courant du pic de réduction de la réponse du couple $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ pour les différentes durées de dépôts effectuées avec DS4.

Durée du dépôt (en s)	0	0,1	0,5	1	2	10
Quantité de coulombs (en μC)	0	3,3	19	20	48	160
ΔE_p (mV)	60	97	127	142	180	247
I_{pic} en réduction (mA.cm ⁻²)	-0,179	-0,158	-0,168	-0,136	-0,147	-0,136

Afin de pouvoir expliciter les paramètres limitants, une étude sur électrode tournante a été effectuée (cf chapitre 4 II.2). Les différents voltammogrammes obtenus en régime stationnaire pour une vitesse de 170 tours.min⁻¹ sont donnés sur la Figure 82. Le courant limite obtenu suite à un dépôt de 0,1s est identique à celui obtenu sur électrode nue. La présence d'un film de faible épaisseur a peu d'incidence sur le transport de matière. Pour un film plus épais, obtenu après 2s de dépôt, une diminution du courant limite de diffusion d'environ 25% est obtenue, indiquant une diminution du coefficient de diffusion du Ru^{III} . De plus, les courbes obtenues sur électrodes modifiées sont très

distordues indiquant une diminution significative de la constante de vitesse du transfert de charge du couple $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$.

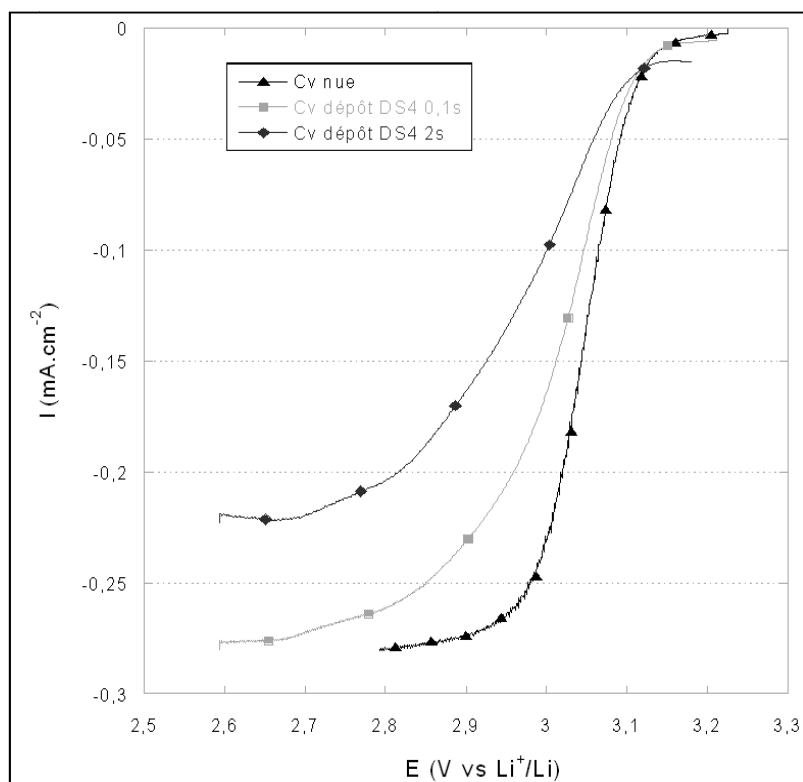


Figure 82 : Courbes de voltammétrie obtenues en régime stationnaire pour une vitesse de balayage de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et vitesse de rotation de l'électrode tournante de $170 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ (les marqueurs sont présents pour permettre de différencier les courbes).

La présence du film induit une modification de la réaction de transfert de charge qui ne se fait plus sur une électrode de carbone vitreux mais via le film probablement par effet tunnel ou du fait de la présence d'un système π conjugué (lié à la structure des molécules greffées, greffage via le cycle aromatique de la molécule) présentant une conductivité électronique non nulle. Le transfert de charge par effet tunnel induit une nette diminution de la constante de vitesse apparente, k_{app}^0 , qui décroît de manière exponentielle avec l'épaisseur du film d , selon l'expression :

$$k_{\text{app}}^0 = k^0 \exp(-\beta d)$$

Équation 14

avec β le paramètre de l'effet tunnel, k^0 la constante de vitesse sur électrode de carbone vitreux

Une constante β de $0,2 \text{ \AA}$ a été déterminée pour des multicouches de groupements aryles sur une électrode de carbone vitreux ^[21].

Afin de pouvoir évaluer la valeur de la constante apparente, il nous faut déterminer la valeur k^0 sur électrode nue et la valeur de d .

Une quantité de coulombs de 48 μC a été échangée lors de la réduction du DS4 pour une durée d'électrolyse de 2s. Sur carbone vitreux, la réaction de greffage d'un sel de diazonium a un rendement proche de 100%. En effet, P. Allongue *et al.* ^[22], a déterminé que 84% des fonctions diazoniums réduites étaient greffées sur une surface de carbone vitreux, ce rendement est beaucoup plus faible sur le HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite). En tenant compte d'un rendement de 84% et du fait que 9 μC sont nécessaires pour former une monocouche, on peut estimer que pour ce dépôt, environ 4 couches de (1-oxyméthyle-2-oxyméthylène éthane) phényl ont été greffées à la surface de l'électrode. L'épaisseur d'une monocouche d'éthyle phényl a été estimé à 8,1 Å ^[21], contre 6,8 Å pour le méthyle phényl. En tenant compte de la longueur des liaisons C-C et C-O, on peut estimer que la longueur d'une monocouche de (1-oxyméthyle-2-oxyméthylène éthane) phényl est voisine de 13 Å. L'épaisseur du film obtenu après 2s de dépôt est donc approximativement de 50 Å, en faisant l'hypothèse que le dépôt est homogène.

A partir des données obtenues en régime stationnaire, il est possible de déterminer la constante standard de vitesse k^0 , en déterminant le courant de transfert (i_{tr}) par la méthode de correction de diffusion pour un transfert irréversible et $i_f \leq 0,9 i_{dO}$ (i_{dO} courant limite de réduction de l'espèce oxydante et i_f courant faradique) ^[23]

$$i_{corr} = \frac{i_f \times i_{dO}}{i_{dO} - i_f}$$

Équation 15

Les évolutions du courant corrigé (i_{corr}) et du courant faradique (i_f) en fonction de la surtension $E - E^{\circ}_{O/R}$ (où $E^{\circ}_{O/R}$ est le potentiel standard de l'électrode) sont données pour un dépôt de 0,1s en présence de DS4 sur la Figure 83.

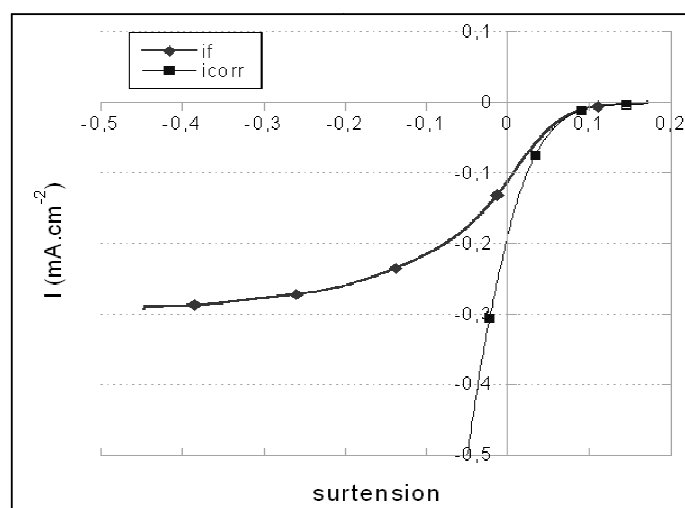


Figure 83 : Evolution de i_{corr} et i_f en fonction de la surtension $E - E_{O/R}^0$ pour un dépôt de 0,1s avec DS4.

En traçant le logarithme $\log(i_{corr})$ en fonction de la surtension, on peut calculer la constante de vitesse standard k^0 pour $E = E_{O/R}^0$ (Figure 84) sur l'électrode nue et sur les électrodes modifiées avec :

$$\log(i_{corr}) = \log(i_{tr}) - \log\left(1 + \frac{k^0}{m_r} e^{\alpha_0 n f (E - E_{O/R}^0)}\right)$$

Équation 16

$$i_{tr} = -n F k^0 C_O^* \exp(-\alpha_0 n f (E - E_{O/R}^0))$$

Équation 17

avec C_O^* la concentration en espèce oxydante, α_0 le coefficient de transfert, $f = F/RT$, avec F la constante de Faraday, R la constante des gaz parfaits et T la température.

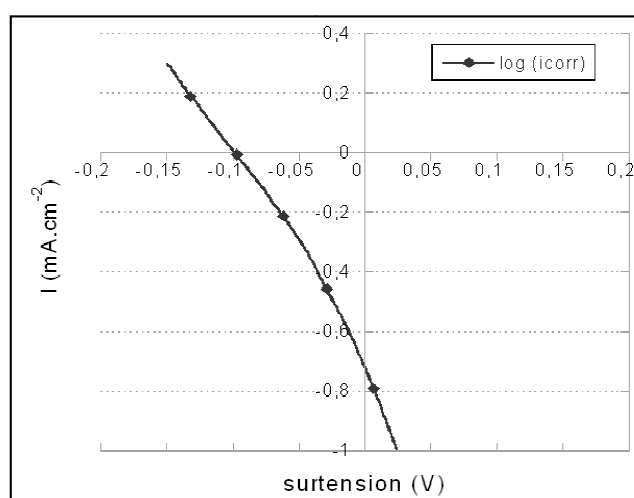


Figure 84 : Evolution de $\log(i_{corr})$ en fonction de la surtension $E - E_{O/R}^0$ pour un dépôt de 0,1s avec DS4.

A partir de ces données, une constante k^0 de $10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$ a été obtenue pour la réduction du Ru^{III} en Ru^{II} sur l'électrode nue, alors que des valeurs de constantes k^0 de $9.10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$ et de $5.10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$ sont obtenues pour une électrode modifiée par un dépôt de 0,1s et 2s respectivement.

A partir de la valeur de k^0 pour l'électrode nue et de d déterminées pour un film formé en 2s, une constante k_{app}^0 de $4 \cdot 10^{-8} \text{ cm.s}^{-1}$ est obtenue. Les valeurs expérimentales étant supérieures de plusieurs ordres de grandeur, le transfert de charge ne se fait donc pas par effet tunnel pour des films de plusieurs couches. J.K. Kariuki *et al.* ont observé le même phénomène pour des films de diéthylaniline ^[24]. L'étude de la topographie de leur électrode modifiée a montré une rugosité de surface voisine de l'épaisseur de leur film, ce qui signifie que localement seule une monocouche peut être présente, ce qui peut expliquer les constantes de vitesse obtenues expérimentalement. La diminution de la constante de vitesse peut donc s'expliquer par un transfert de charge par effet tunnel si de manière locale une monocouche est présente à la surface de l'électrode. On ne peut cependant pas écarter le transfert de charge via les cycles aromatiques conjugués, ou une diffusion de la sonde de ruthénium jusqu'au voisinage de l'électrode dans le cas d'un film non parfaitement dense. Dans ce cas les défauts permettant la diffusion de la sonde doivent être relativement larges pour ne pas induire une limitation importante du transport de matière.

2. Etude par SIE

Afin de compléter l'étude de voltammétrie cyclique en séparant les phénomènes de transfert de charge et de transport de matière, des mesures d'impédance électrochimique ont été réalisées. En accord avec les mesures de voltammétrie cyclique, nous observons une nette évolution de la réponse par spectroscopie d'impédance électrochimique, SEI, de l'électrode avec une augmentation très importante de la résistance à moyenne fréquence associée à la réaction de transfert de charge $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ (Figure 85). Cette augmentation de résistance traduit une limitation de la cinétique de la réaction électrochimique soit par le transport de matière et/ou le transfert d'électrons.

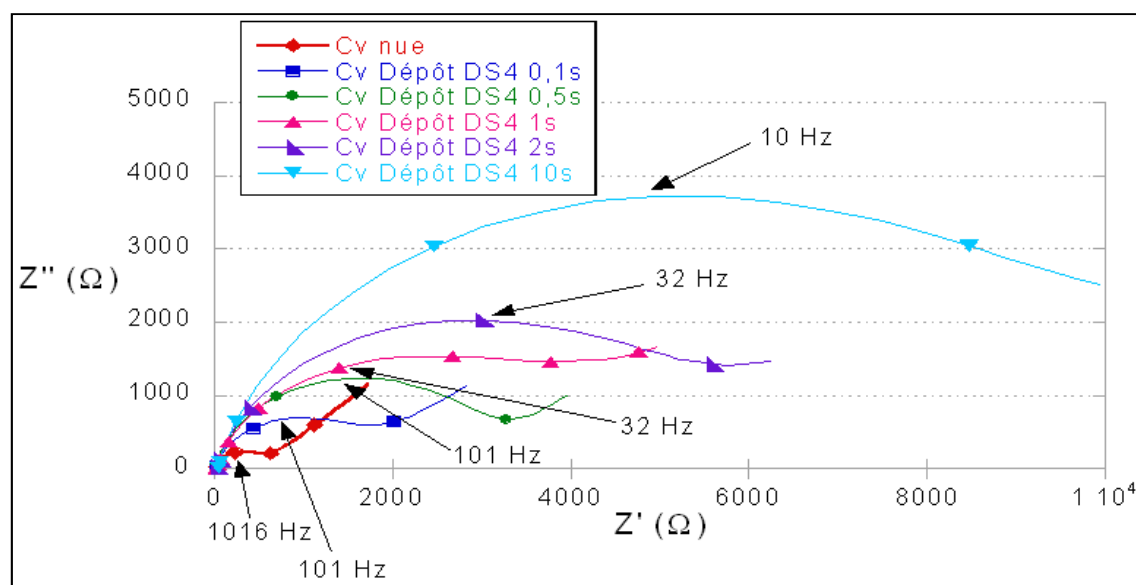


Figure 85 : Influence de la durée du dépôt sur la réponse par SIE de la réaction électrochimique $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ dans LiNO_3 (5M) au potentiel d'équilibre d'une électrode de carbone vitreux modifiée à partir de DS4 (les marqueurs sont présents pour permettre de différencier les courbes).

Les paramètres de chaque demi-cercle observé à moyenne fréquence pour chaque dépôt sont donnés dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Paramètres caractéristiques de la modélisation des mesures effectuées par SIE de la réponse du couple $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ au potentiel standard sur des électrodes modifiées avec le DS4.

Durée du dépôt (en s)	0	0,1	0,5	1	2	10
Quantité de coulombs (en μC)	0	3,3	19	20	48	160
R_{tc} (Ω)	420	1300	2800	3500	4900	8700
Capacité ($\mu\text{F} \cdot \text{s}^{\alpha-1}$)	1	3	1,5	6	3	4
α	0,92	0,85	0,85	0,78	0,8	0,82
τ (s^{α})	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$

La résistance associée au transfert de charge au potentiel d'équilibre du couple $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ sur électrode nue est faible avec une valeur de 420 Ω en accord avec un système réversible.

La résistance de transfert de charge augmente de manière importante avec l'épaisseur du film, allant de 1300 Ω pour un dépôt réalisé en 0,1s pour un film non couvrant (avec une quantité de coulombs associée au film de 3 μC , inférieure à la valeur théorique calculée pour un film couvrant, correspondant à 9 μC) à une résistance de 8700 Ω pour un film comprenant une dizaine de couches.

Contrairement à l'augmentation de la résistance, on obtient une quasi-invariance de la capacité de double couche. De ce fait, le temps caractéristique de la réaction de transfert de charge augmente notablement avec l'épaisseur du dépôt, passant de $4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^\alpha$ sur électrode nue à environ $3 \cdot 10^{-2} \text{ s}^\alpha$ pour un film épais, indiquant une modification de la cinétique du transfert de charge, en accord avec les conclusions de l'étude par voltammétrie cyclique en régime stationnaire.

La résistance de transfert de charge (R_{tc}) à la tension d'équilibre permet de déterminer la densité de courant d'échange, i_0 selon la relation :

$$i_0 = \frac{RT}{nFR_{tc}}$$

Équation 18

avec R la constante des gaz parfait, T la température en K, n le nombre d'électron mis en jeu et F la constante de Faraday.

La densité de courant d'échange obtenue pour la réaction $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ sur l'électrode nue est de $0,9 \text{ mA.cm}^{-2}$, en bon accord avec la valeur déterminée à partir des données de la voltammétrie cyclique en régime stationnaire, i.e. $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$. Sur les électrodes modifiées par des dépôts de 0,1s et 2s, les densités de courants d'échange déterminées à partir des mesures d'impédance sont respectivement de $0,3 \text{ mA.cm}^{-2}$ et $0,07 \text{ mA.cm}^{-2}$, en parfait accord avec les valeurs calculées via l'étude de voltammétrie cyclique, respectivement $i_0 = 0,2 \text{ mA.cm}^{-2}$ et $i_0 = 0,09 \text{ mA.cm}^{-2}$.

Concernant la zone des basses fréquences, une droite à 45° est observée pour la réponse de l'électrode nue et pour les électrodes modifiées avec un film de faible épaisseur. Ce comportement de type Warburg est lié au phénomène de diffusion des ions. Pour des films épais, la réaction de transfert de charge devenant plus lente, les phénomènes de diffusion sont décalés vers les plus basses fréquences, ce phénomène est alors non observable dans la gamme de fréquences explorée.

III. 3. 1. 3) Etude du potentiel de réduction de l'eau pour DS4.

L'une des propriétés attendues pour le film est de déplacer le potentiel de réduction de l'eau, nous avons donc évalué l'impact du dépôt d'un film sur l'électrode vis-à-vis de cette réaction.

Le courant de réduction de l'eau pour un potentiel donné est nettement diminué et ce dès 0,1s de dépôt (Figure 86). Les écarts de potentiels obtenus pour une valeur de densité de courant donnée, -1 mA.cm^{-2} , pour les différents films DS4 sont reportées sur le Tableau 22. Un écart de potentiel de 70 mV est obtenu dès 0,1s de dépôt, ce décalage passe à 320 mV pour un dépôt de 10s, correspondant à approximativement une dizaine de couches. Si on regarde les valeurs du courant, une très forte diminution est observée pour un même potentiel : la valeur de la densité de courant pour un potentiel de 1,8 V vs Li^+/Li est diminuée de plus d'un facteur 20 pour un dépôt de 10s. Plus le film formé est épais, plus l'eau est réduite à un potentiel plus cathodique.

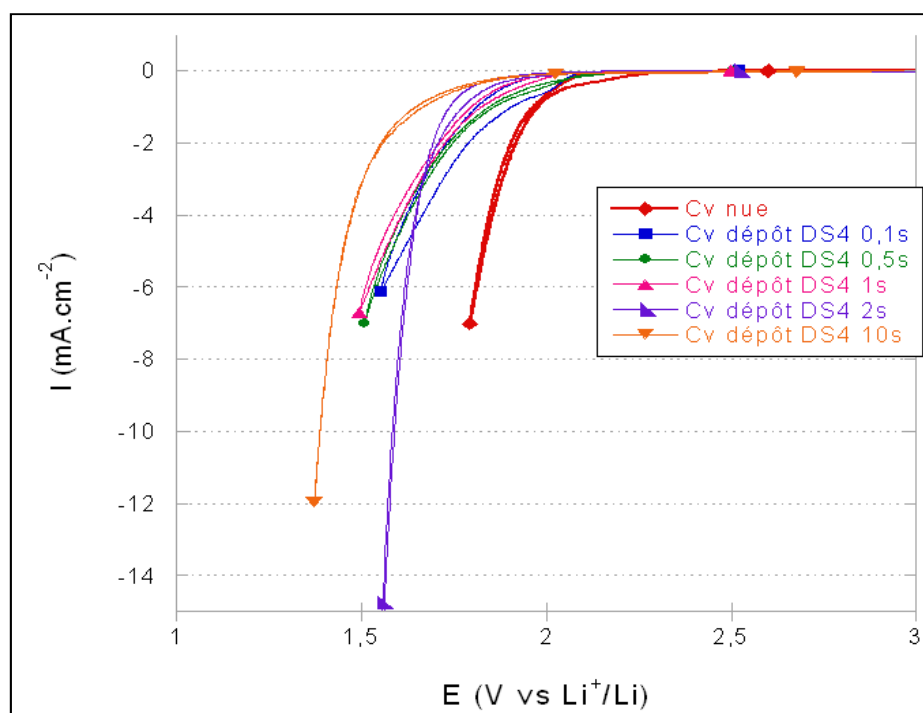


Figure 86 : Influence de la durée du dépôt sur la réduction de l'eau dans LiNO_3 (5M) sur une électrode de carbone vitreux modifiée en présence du sel de diazonium DS4 (les marqueurs sont présents pour permettre de différencier les courbes).

Tableau 22 : Ecart entre le potentiel de réduction de l'eau sur électrode modifiées et électrode nue pour une densité de courant de -1 mA.cm^{-2} et densité de courant de réduction pour $E = 1,8 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ en fonction de la quantité de coulombs associée à la réduction du DS4.

Durée de dépôt (en s)	0	0,1	0,5	1	2	10
Quantité de coulombs (en μC)	0	3,3	19	20	48	160
Ecart de potentiel ΔE (mV) pour -1 mA.cm^{-2} .	0	70	110	114	190	320
I (mA.cm^{-2}) pour $E = 1,8 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$.	-7	-1,8	-1,4	-1,2	-0,74	-0.34

Outre le déplacement du potentiel de réduction de l'eau, l'allure du mur de réduction dépend de la présence du film et de son épaisseur, pour des durées de dépôt inférieures ou égales à 1s, on observe une cinétique de la réaction de réduction de l'eau ralentie, le courant augmente moins vite avec le potentiel que sur électrode nue, cette évolution pourrait être associée à une limitation du transport de matière.

Pour des dépôts de 2s et 10s, le comportement est tout autre, la réaction a lieu pour un potentiel inférieur de 190 mV et 300 mV respectivement à celui obtenu sur électrode nue, mais à partir de ce potentiel la cinétique de réaction est rapide (le courant augmente fortement avec le potentiel), la réaction de réduction de l'eau est dans ce cas un phénomène fortement activé.

Le potentiel de réduction de l'eau dépend très fortement de la nature de la surface de l'électrode, du fait d'étapes d'adsorption/désorption de l'hydrogène lors du mécanisme de réduction. Le greffage de molécules organiques à la surface du carbone vitreux, modifiant l'état de surface, induit une modification des phénomènes d'adsorption, diminuant la cinétique de réduction de l'eau.

III. 3. 1. 4) Réaction de réduction du sel de diazonium DC1.

Nous allons, dans un premier temps, comparer les propriétés obtenues avec les composés mono-diazonium, le DC1 et le DS4 puis nous évaluerons les résultats obtenus avec les sels de diazonium di-fonctionnels afin de mettre en évidence l'impact d'un double greffage de la molécule lors de la formation du film.

L'allure générale de la courbe $i = f(t)$ est identique pour les deux composés monofonctionnels, avec une diminution très rapide de la valeur du courant en fonction du temps (Figure 87). Les valeurs de courant obtenues avec le DC1 sont cependant environ deux fois plus faibles, ce qui peut s'expliquer par la valeur de potentiel choisie pour le dépôt.

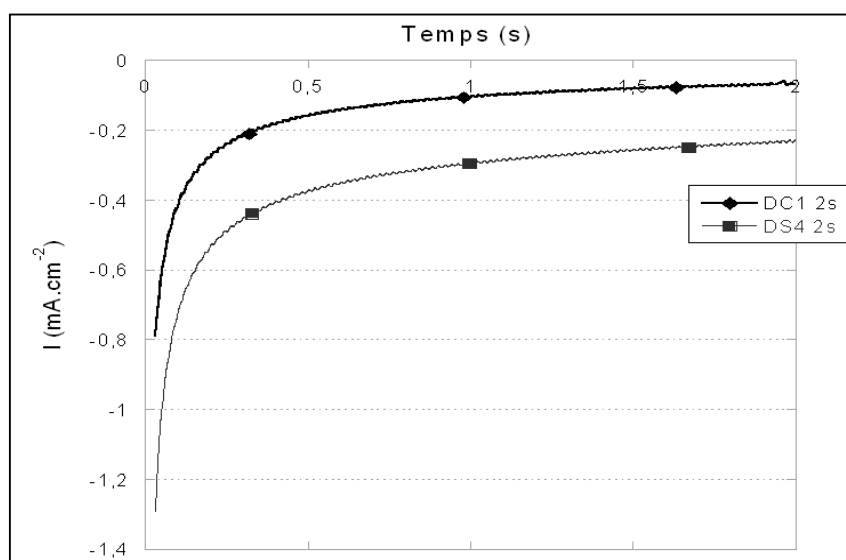


Figure 87 : Densité de courant en fonction du temps lors du dépôt d'un film avec DC1 ($E = 3,14 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$) et DS4 ($E = 2,89 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$) pendant 2s.

Les quantités d'électrons échangés pour les différents films sont, de ce fait, plus faibles pour le DC1, induisant l'obtention de films plus minces (Tableau 23).

Tableau 23 : Quantité de coulombs (en μC) pour les différentes durées de dépôt pour les sels de mono-diazoniums DC1 et DS4.

Durée de dépôt	0,1s	0,5s	1 s	2 s	10 s	40 s
DS4	3,3	19	20	48	160	
DC1	3	16	17	19	43	152

Sur la Figure 88 est représentée l'évolution du courant en fonction de l'inverse de la racine carrée du temps pour les temps courts. En effet, du fait du recouvrement de la surface, le mécanisme de réduction des sels de diazonium devient très complexe pour les durées supérieures à quelques dixièmes de seconde comme discuté précédemment. Nous obtenons, comme pour le DS4, une droite pour des temps inférieurs à environ 0,2s ($1/t^{1/2} = 2,23 \text{ s}^{-1/2}$). La valeur de la pente est voisine de celle obtenue pour le DS4 et permet d'estimer la valeur du coefficient de diffusion à environ $2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, valeur identique à celle obtenue pour le DS4.

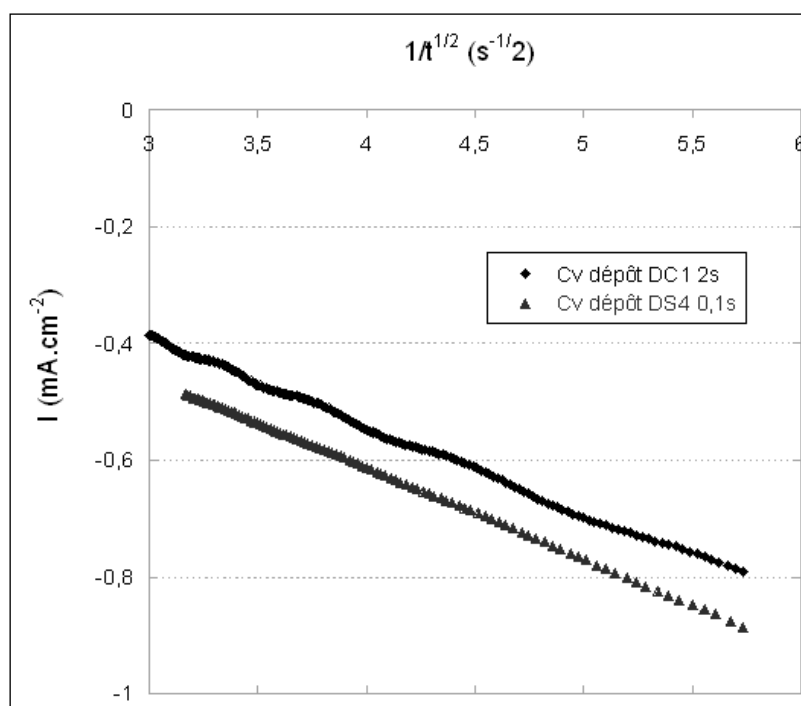


Figure 88 : Evolution de la densité de courant en fonction de la racine carrée du temps lors de la réduction du DC1 pendant 2s (partie de la courbe obtenue pour les temps courts) ($E = 3,14 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$) et DS4 pendant 0,1s ($E = 3,29 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$) sur électrode de carbone vitreux.

III. 3. 1. 5) Réponse électrochimique du complexe $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ sur une électrode modifiée par le DC1.

1. Etude par voltammétrie cyclique.

L'étude par voltammétrie cyclique de la réponse électrochimique du $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ a été menée sur les différentes électrodes modifiées avec le DC1 (Figure 89). Comme pour l'étude avec le DS4, une augmentation de l'écart des potentiels de pics et une diminution du courant de pics sont obtenues les valeurs sont reportées dans le Tableau 24 et comparées à celles mesurées pour la réponse du $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ sur des électrodes modifiées

à partir du DS4. L'évolution de la réponse électrochimique du $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ est cependant beaucoup moins notable sur les électrodes modifiées par le DC1, avec des écarts de potentiel de pics ne dépassant pas les 100 mV pour des durées d'électrolyse de 0,1s à 10s. Par exemple, pour des quantités de coulombs quasi-identiques, environ 40 μC , le film DS4 induit un ralentissement de la cinétique de réaction $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ important, avec un écart de potentiel de 180 mV contre 90 mV pour le film DC1. Par contre la diminution du courant de pic est quasi équivalente, avec une diminution de 20% environ. Pour une durée de 40s (nombre de coulombs de 152 μC), une nette évolution de la réponse électrochimique de la sonde est obtenue, avec un écart de potentiel de 265 mV et une nette diminution des courants de pics. Pour ce film épais, on retrouve un comportement similaire à celui obtenu pour l'électrode modifiée avec le DS4 avec une durée de dépôt de 10s. Pour les deux composés monofonctionnels, un dépôt d'une dizaine de couches est nécessaire, pour ralentir notablement la cinétique d'oxydo-réduction du complexe $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$.

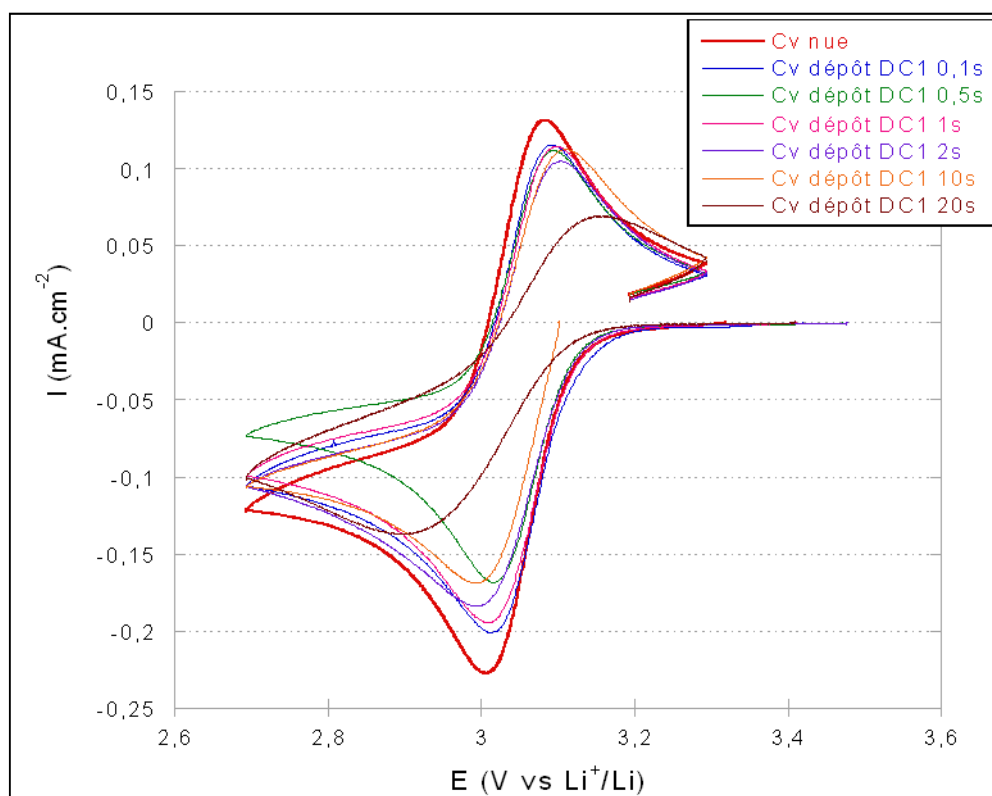


Figure 89 : Influence de la durée du dépôt sur la réponse électrochimique du couple $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ dans LiNO_3 (5M) sur une électrode de carbone vitreux modifiée par réduction du sel de diazonium DC1.

Tableau 24 : Ecart entre les potentiels de pics et valeurs de densité de courant du pic de réduction de la réponse du couple $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ pour les différentes durées de dépôts effectuées avec le DC1 et le DS4.

Durée du dépôt (en s)	0	0,1	0,5	1	2	10	40
DS4							
Quantité de coulombs (en μC)	0	3,3	19	20	48	160	
$\Delta E_p(\text{mV})$	60	97	127	142	180	247	
Densité de courant de pics (mA.cm^{-2})	-0,179	-0,158	-0,168	-0,136	-0,147	-0,136	
DC1							
Quantité de coulombs (en μC)	0	3	16	17	19	43	152
$\Delta E_p(\text{mV})$	60	70	80	100	90	90	265
Densité de courant de pics (mA.cm^{-2})	-0,23	-0,20	-0,16	-0,19	-0,18	-0,17	-0,14

L'étude en régime stationnaire, pour une durée de dépôt de 0,1s a été réalisée et présentée Figure 90.

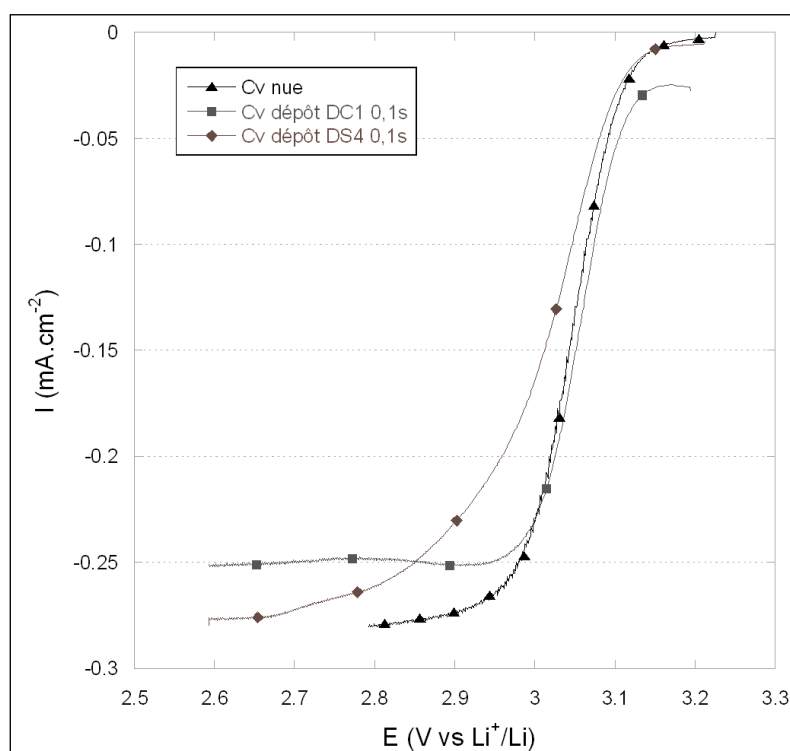


Figure 90 : Courbes de voltammétrie obtenues en régime stationnaire pour une vitesse de balayage de 5 mV.s^{-1} et une vitesse de rotation de l'électrode tournante de 170 tr.min^{-1} .

Pour une durée de dépôt de 0,1s, le transfert de charge n'est pas modifié par rapport à celui obtenu sur électrode nue, contrairement à ce qui est obtenu avec le DS4 pour une même quantité de coulombs, la constante k^0 reste inchangée avec une valeur de $10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$. La faible

quantité de coulombs échangée n'induit qu'un recouvrement partiel de la surface permettant une cinétique de réduction rapide de Ru^{III} . Une diminution du transport de matière est observée, le courant limite associé à la réduction du Ru^{III} est inférieur de 10% environ sur électrode modifiée comparativement à ce qui est observé sur électrode nue. Cette diminution du transport de matière n'a pas été observée avec le DS4 pour une même quantité de coulombs échangée lors de la réduction des sels de diazonium. La différence de polarité entre les deux films formés pourraient être une explication de cette différence, le film issu du DS4 étant plus polaire, la diffusion de la molécule Ru^{III} , molécule polaire, serait moins affectée.

2. Etude par SIE.

Dans le Tableau 25 sont rassemblés les résultats des mesures effectuées par SIE sur la réponse du couple $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ sur les différentes électrodes modifiées par réduction du DC1. Les valeurs des résistances associées au transfert de charge sont nettement inférieures à celles obtenues sur électrodes modifiées par le DS4. Des évolutions similaires sont cependant observées, avec une augmentation lente de la résistance de transfert avec la durée du dépôt et une quasi-invariance de la capacité de double couche.

Pour une durée de dépôt de 0,1s, la résistance de transfert de charge n'augmente que très faiblement par rapport à celle obtenue sur électrode nue en accord avec les mesures de voltammétrie cyclique en régime stationnaire, avec une invariance de la constante de vitesse standard k^0 . Le temps caractéristique du transfert de charge ne diminue que légèrement pour des durées de dépôt inférieures ou égales à 10s, indiquant une faible modification du transfert de charge.

Des différences notables, en termes de résistance de transfert et de temps caractéristique du transfert de charge du complexe de ruthénium sur électrode modifiée par le DC1 ou le DS4, sont observées pour une quantité de coulombs voisine de 40 μC . La présence du film DS4 sur l'électrode induit un ralentissement beaucoup plus important de la cinétique de transfert de charge $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$. Les valeurs de densité de courant d'échange ont été déterminées à partir des résistances de transfert de charge obtenues pour ces deux systèmes en utilisant l'Équation 18. Des valeurs de densité de courant d'échange de 0,28 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ et 0,07 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ sont respectivement obtenues sur une électrode modifiée par un film issu de DC1 et un film issu de DS4.

L'écart observé sur la cinétique de transfert de charge peut être associé au fait que pour une même quantité de coulombs, soit un même nombre de couches de molécules, les films issus de DS4, du fait de la présence des fonctions éthers, soient plus épais que les films issus de DC1. En effet en utilisant les longueurs des différentes molécules, on peut estimer l'épaisseur d'un film comprenant 4 couches de composé à environ 5 nm pour le (1-oxyméthyle-2-oxyméthylène éthane) phényle (FDS4) et environ 3 nm pour le méthoxyphényle (FDC1). Cette épaisseur plus élevée pour le FDS4 a un effet négatif sur le transfert de charge, via un processus par effet tunnel (dans le cas de défauts dans le film) ou via le film.

Tableau 25 : Paramètres caractéristiques de la modélisation des mesures effectuées par SIE de la réponse du couple $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ au potentiel standard sur des électrodes modifiées avec le DC1.

Temps de dépôt (en s)	0	0,1	1	2	10	40
Quantité de coulombs (en μC)	0	3	17	19	43	152
R_{tc} (Ω)	300	380	430	1030	1290	9700
Capacité ($\mu\text{F} \cdot \text{s}^{\alpha-1}$)	0,6	2	2	2	0,6	1,5
α	0,92	0,87	0,83	0,92	0,90	0,81
τ (s^{α})	$2 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$

III. 3. 1. 6) Etude du potentiel de réduction de l'eau pour le DC1.

Comme pour le DS4, nous avons évalué l'impact du dépôt d'un film sur l'électrode vis-à-vis de la réaction de réduction de l'eau. La Figure 91 représente la réduction de l'eau dans LiNO_3 (5M) pour les différents dépôts effectués sur l'électrode de carbone vitreux.

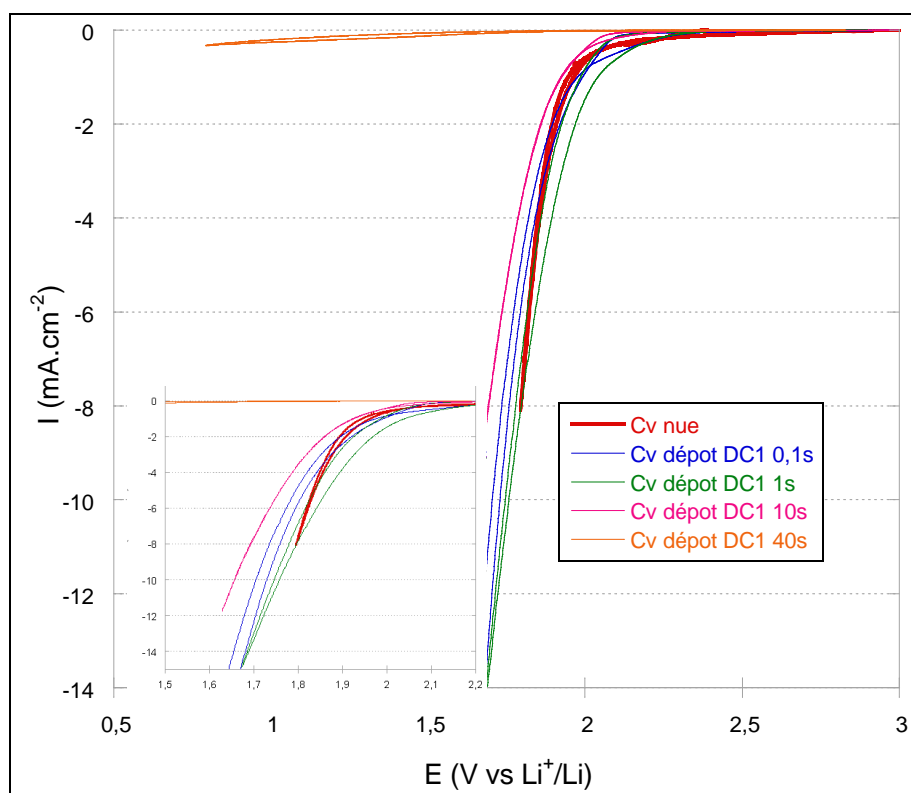


Figure 91 : Influence de la durée du dépôt sur la réduction de l'eau dans LiNO_3 (5M) sur une électrode de carbone vitreux modifiée par réduction du sel de diazonium DC1.

Tableau 26 : Ecart entre le potentiel de réduction de l'eau sur électrodes modifiées et électrode nue pour une densité de courant de -1 mA.cm^{-2} et densité de courant de réduction pour $E = 1,8 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ en fonction de la quantité de coulombs associée à la réduction du DC1.

Temps de dépôt (en s)	0	1	2	10	20
Quantité de coulombs (en μC)	0	17	19	43	152
Ecart de potentiel ΔE (mV) pour. -1 mA.cm^{-2}	0	70	110	114	1200 (pour $i = -0,3 \text{ mA.cm}^{-2}$)
I (mA.cm^{-2}) pour $E = 1,8 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$.	-7	-1,8	-1,4	-1,2	-0,04

Pour des temps de dépôt inférieurs ou égaux à 10s, une faible diminution du potentiel de réduction de l'eau est obtenue (Tableau 26), avec au maximum 100 mV d'écart pour une densité de courant de -1 mA.cm^{-2} . Par contre pour une quantité de coulombs élevée, de $150 \mu\text{C}$, un décalage vers les potentiels cathodiques très important est obtenu, avec une valeur de 1200 mV pour une densité de courant de $-0,3 \text{ mA.cm}^{-2}$. Afin d'obtenir un film passivant vis-à-vis de la réduction de l'eau, un film d'une dizaine de couches ou un film

ayant pour valeur moyenne une dizaine de couches semble être nécessaire pour limiter la diffusion de l'eau et/ou ralentir la cinétique de transfert de charge. L'eau étant une molécule petite, elle peut plus facilement diffuser à l'intérieur du film que la sonde $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$.

III. 3. 2. Sels di-fonctionnels.

Le DS2 comprend deux fonctions diazoniums et un motif polyoxyéthylène comprenant 3 atomes d'oxygène. La comparaison des résultats obtenus avec ce sel de diazonium et le DS4 va nous permettre d'étudier l'influence d'un greffage par les deux extrémités de la molécule, sur la cinétique de dépôt et sur les propriétés électrochimiques du film.

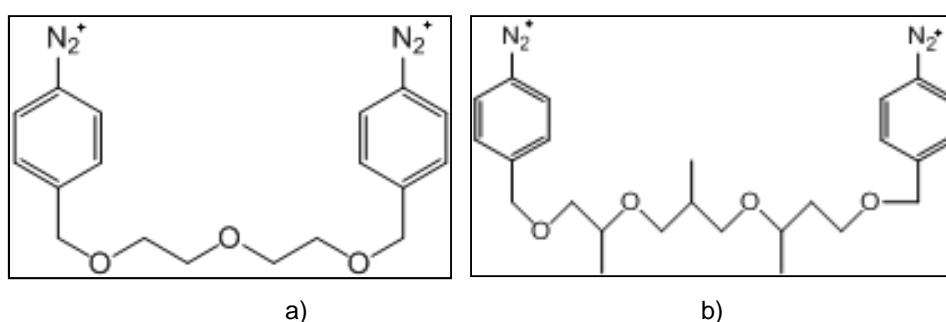


Figure 92 : Molécule des sels de diazonium DS2 (a) et DS3P (b).

III. 3. 2. 1) Réaction de réduction du sel de diazonium DS2.

L'allure générale de la courbe $i=f(t)$ (Figure 93) présente une diminution rapide du courant avec le temps tout comme pour les composés mono-fonctionnels.

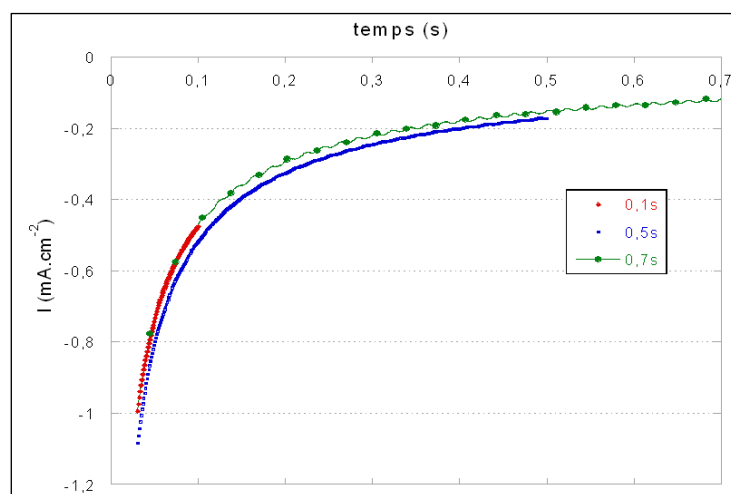


Figure 93 : Densité de courant en fonction du temps lors de différentes durées de dépôt d'un film avec DS2 ($E = 2,94 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$).

Les quantités d'électrons échangés pour chacun des dépôts effectués sont données dans le Tableau 27.

Tableau 27 : Quantité de coulombs (en μC) pour les différentes durées de dépôt pour DS2.

Temps de dépôt (en s)	0	0,1	0,5	0,7	1	10
Quantité de coulombs en μC	0	4,4	12,5	13	14	48

Si nous comparons la cinétique des dépôts obtenus avec le DS2 et le DS4, l'évolution du courant en fonction du temps, pour des durées de dépôt très courts, de l'ordre de 0,1s, est équivalente pour la réduction des deux composés, par contre pour des durées supérieures, la décroissance en courant est nettement plus importante pour la réduction du DS2.

Pour des durées inférieures à 0,1s, la valeur du courant est limitée par le transport de matière, comme en atteste l'évolution linéaire de la valeur de courant avec $1/t^{1/2}$ (Figure 94). La pente de la droite nous a permis de déterminer la valeur du coefficient de diffusion, qui vaut $3.10^{-6} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, valeurs peu différentes de celles obtenues pour les sels de diazonium monofonctionnels. Par contre, dès l'obtention d'une monocouche (durée de dépôt voisine de 0,3s), le courant va dépendre des propriétés du film, et le courant n'est plus limité, comme déjà discuté pour les autres sels de diazonium (Figure 95), par le transport de matière dans l'électrolyte. La diminution importante du courant pour le DS2 pourrait être associée à des contraintes présentes au sein du film liées au greffage de la molécule par ces deux extrémités. Ces deux points de greffage limitent fortement les degrés de liberté de la molécule, ce qui pourrait empêcher l'arrangement des cycles aromatiques et limiter le transfert de charge via le film. De plus, la molécule va couvrir plus rapidement la surface de l'électrode. En effet greffée à la surface de l'électrode par ses deux extrémités, les substituants des cycles aromatiques vont sans doute se mettre parallèlement à la surface de l'électrode avec un recouvrement important de la surface. Il n'est pas à exclure également qu'un film compact soit obtenu, et que le transport de matière à travers le film devienne un phénomène limitant.

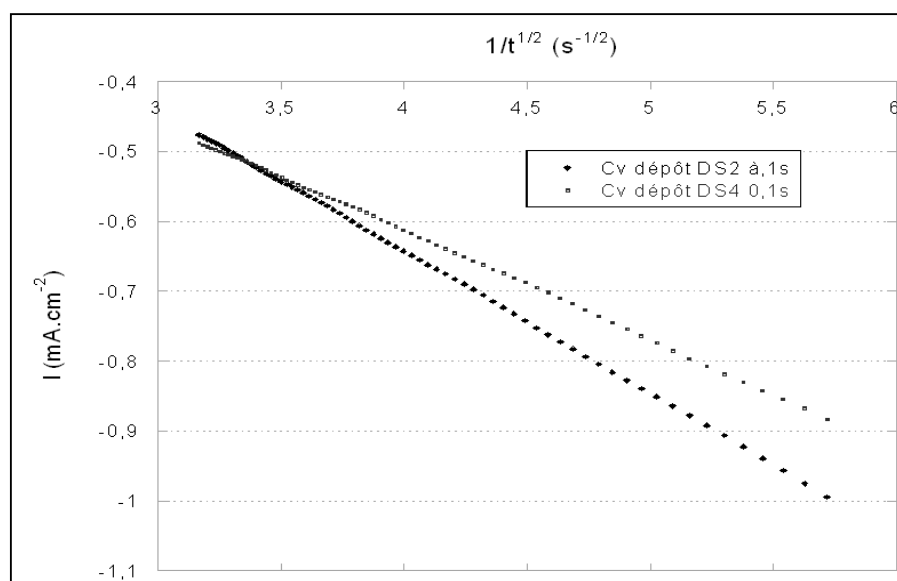


Figure 94 : $i=f(t^{-1/2})$ lors de la réduction du composé DS2 ($E = 2,94 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$) et DS4 ($E = 3,29 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$) sur l'électrode de carbone vitreux, pendant 0,1s.

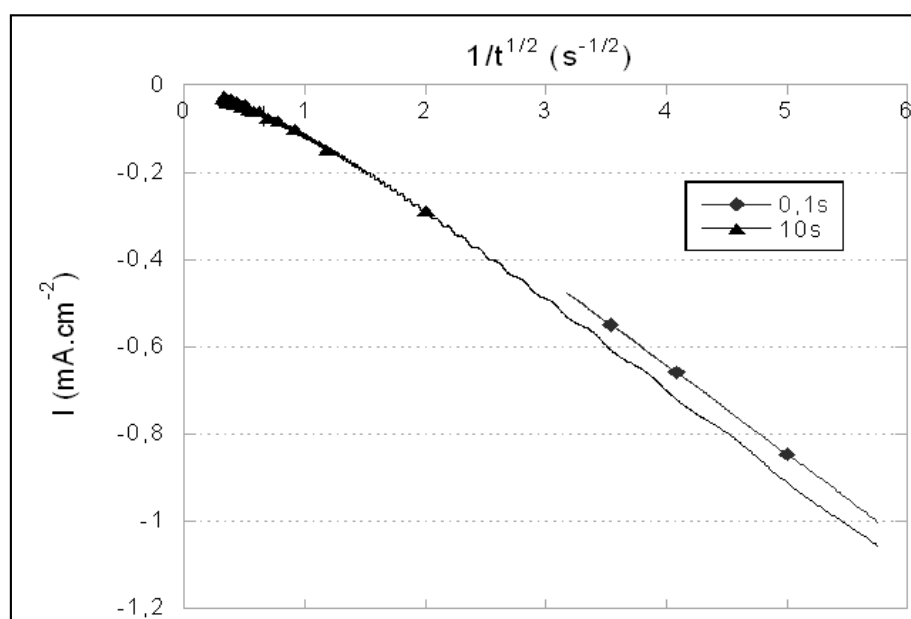


Figure 95: $i=f(t^{-1/2})$ lors de la réduction du composé DS2, à un potentiel de $2,94 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ sur l'électrode de carbone vitreux, pendant 0,1s et 10s.

Les propriétés électrochimiques des dépôts ont été évaluées comme précédemment par voltammétrie cyclique en régime stationnaire ou non, et par spectroscopie d'impédance

III. 3. 2. 2) Réponse électrochimique du complexe $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ pour le DS2.

1. Etude par voltammétrie cyclique.

L'étude par voltammétrie cyclique de la réponse électrochimique du composé $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ a été effectuée sur les différentes électrodes modifiées par les films issus de la réduction du DS2 (Figure 96). Tout comme pour les composés mono-fonctionnels, une diminution de la densité du courant de pic est observée ainsi qu'un élargissement de l'écart des potentiels de pic (Tableau 28).

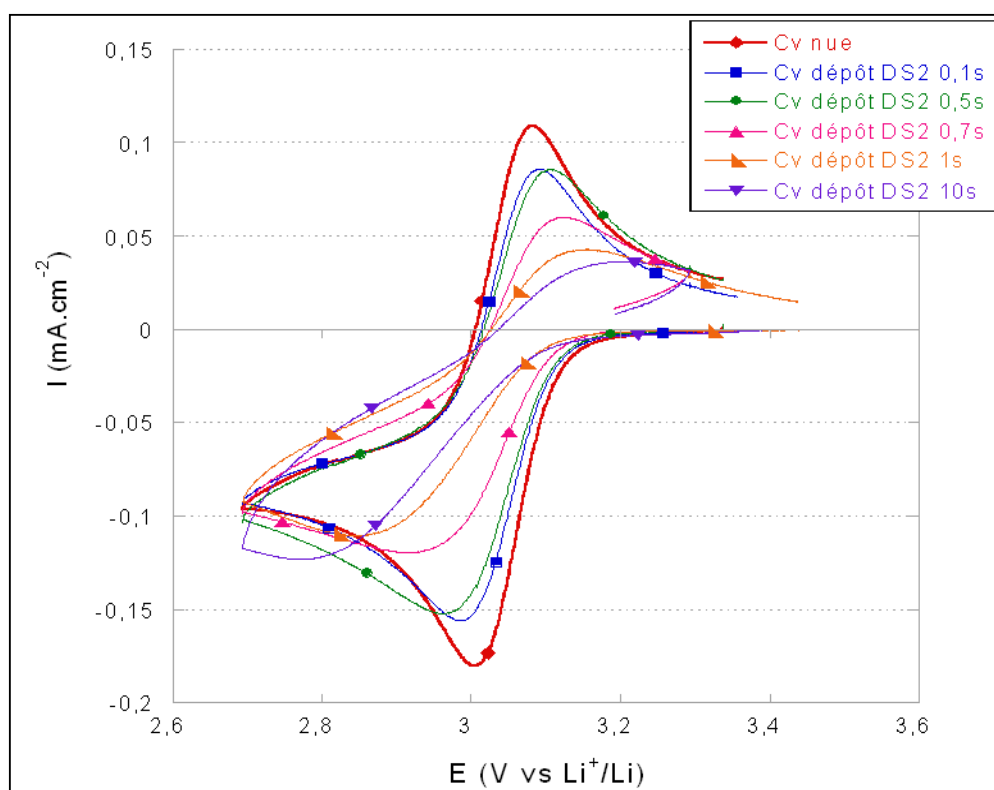


Figure 96 : Influence de la durée du dépôt sur la réponse électrochimique du couple $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ dans LiNO_3 (5M) sur une électrode de carbone vitreux modifiée par réduction du sel de diazonium DS2.

L'effet sur le ΔE_p et sur la diminution des courants de pics est plus important pour une même quantité de coulombs associée au dépôt, comparativement au DS4. En effet, pour une quantité de coulombs d'environ $50 \mu\text{C}$, des écarts de potentiel de 180 et 360 mV sont obtenus pour l'oxydo-réduction du $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ sur les électrodes modifiées respectivement par les films FDS4 et FDS2. La diminution du courant de pic est elle aussi plus importante suite à la modification de l'électrode par la réduction du DS2. Afin d'évaluer l'effet de la présence des dépôts des films de DS2 sur le transfert de charge et

sur le transport de matière, une étude par voltammétrie en régime stationnaire (cf chapitre 4 II.2) a été réalisée (Figure 97).

Tableau 28 : Résultats de l'influence de la durée du dépôt sur la réponse électrochimique du couple $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ dans LiNO_3 (5M) sur une électrode de carbone vitreux modifiée par réduction de DS2 et DS4.

Temps de dépôt (en s)	0	0,1	0,5	0,7	1	2	10
DS2							
Quantité de coulombs en μC	0	4,4	12,5	13	14		48
ΔE_p (mV)	78	104	141	206	309		434
I_{pic} en réduction (mA.cm^{-2})	-0,180	-0,156	-0,152	-0,120	-0,110		-0,120
DS4							
Quantité de coulombs en μC	0	3,3	19		20	48	160
ΔE_p (mV)	60	97	127		142	180	247
I_{pic} en réduction (mA.cm^{-2})	-0,179	-0,158	-0,168		-0,136	-0,147	-0,136

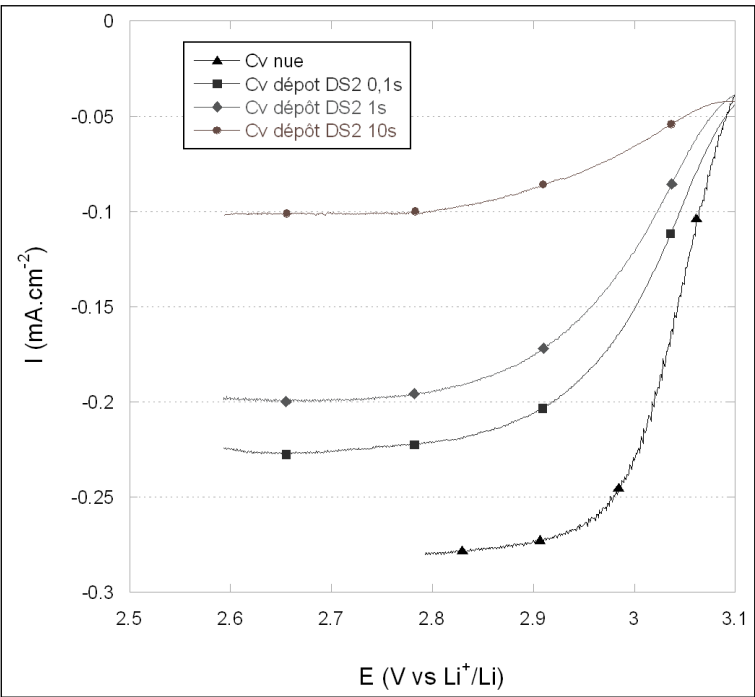


Figure 97 : Courbes de voltammétrie obtenues en régime stationnaire pour une vitesse de balayage de 5mV.s^{-1} et une vitesse de rotation de l'électrode tournante de 170 tr.min^{-1} .

A partir des données de courant corrigées du courant de diffusion, les constantes standard de vitesse ont été déterminées, $k^0 = 9.10^{-4}\text{ cm.s}^{-1}$ pour un dépôt de 0,1s, $k^0 = 7.10^{-4}\text{ cm.s}^{-1}$ pour un dépôt de 1s et $k^0 = 2.10^{-4}\text{ cm.s}^{-1}$ pour un dépôt de 10s. La valeur obtenue pour un dépôt de 10s est inférieure à celle obtenue pour le DS4 ($5.10^{-4}\text{ cm.s}^{-1}$) pour une

quantité de coulombs voisine. De plus, le transport de matière est fortement diminué par la présence du film, plus l'épaisseur du film augmente plus le courant limite est faible. La diminution de la vitesse de diffusion du Ru^{III} est beaucoup plus importante à travers les films FDS2 que ce qui est observé pour les films FDS4 et FDC1.

2. Etude par SIE

Toujours pour compléter l'étude par voltammétrie cyclique en séparant les phénomènes de transfert de charge et de transport de matière, des mesures d'impédance électrochimiques ont été réalisées. Comme précédemment, nous constatons que la présence d'un film issu du DS2 provoque une nette évolution de la réponse par SIE, avec une forte augmentation de la résistance à moyenne fréquence associée à la réaction de transfert de charge $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$. (Figure 98). Ceci traduit une limitation de la vitesse de la réaction électrochimique par le transport de matière et/ou le transfert d'électrons.

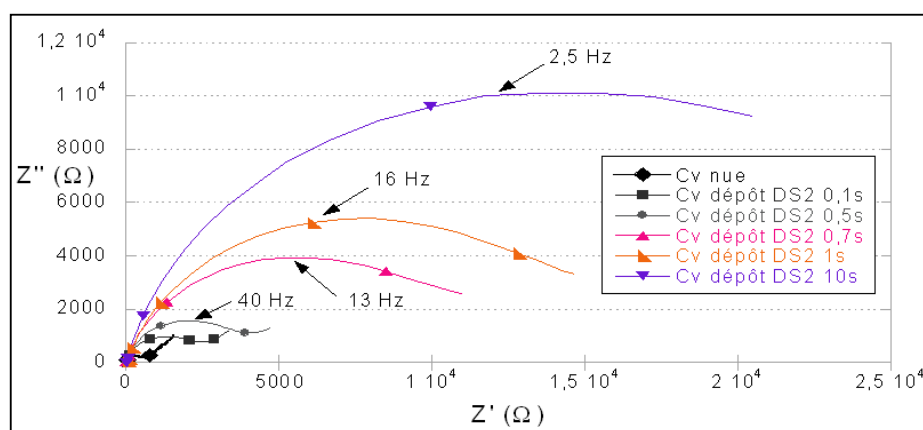


Figure 98 : Influence de la durée du dépôt sur la résistance de transfert de charge du couple $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ dans LiNO_3 (5M) sur une électrode de carbone vitreux modifiée à partir de DS2.

Dans le Tableau 29 sont présentées les caractéristiques du transfert de charge pour chaque durée de dépôt fait avec DS2 à 2,94 V vs Li^+/Li .

Tableau 29 : Résultats des mesures effectuées par SIE sur les différents films obtenus avec DS2.

Durée du dépôt (en s)	0	0,1	0,5	0,7	1	10
Quantité de coulombs (en μC)	0	4,4	12,5	13	14	48
R_{tc} (en Ω)	400	2000	3400	9500	13000	23000
Capacité ($\mu\text{F.s}^{\alpha-1}$)	0,6	3	3	3	2	4
α	0,91	0,86	0,86	0,81	0,81	0,85
τ (s^{α})	$2 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-2}$

La résistance de transfert de charge augmente de manière importante avec l'épaisseur du film, allant de 2 k Ω pour un film de 3,5 μC à plus de 23 k Ω pour un film de 47 μC . Contrairement à l'augmentation de la résistance, la capacité de la double couche reste stable ce qui entraîne l'augmentation du temps caractéristique de la réaction de transfert et nous indique une modification de la cinétique de transfert de charge. Ce résultat est en accord avec l'étude par voltammétrie en régime stationnaire. Des résistances supérieures à 1 k Ω (70 $\Omega.\text{cm}^2$) sont obtenues pour des films peu épais correspondants à une ou deux couches.

Une forte évolution de la résistance de transfert de charge, augmentation d'un facteur 4, est obtenue entre 10 et 14 μC , correspondant à des quantités de coulombs nécessaires à la formation d'une ou deux couches, ce qui montre l'importance des premières couches sur la cinétique de transfert de charge. Au vue des différences importantes obtenues sur la réaction de transfert de charge, il semblerait qu'une monocouche soit plus couvrante que pour un sel de mono diazonium induisant ainsi une modification du mécanisme de transfert, la réaction n'ayant plus lieu à la surface du carbone vitreux mais via le film. Le caractère couvrant de la couche pourrait être favorisé par la morphologie du film avec les deux extrémités de la molécule greffées sur l'électrode de carbone. En effet, une évolution aussi importante n'a pas été observée pour les films obtenus à partir de sels de diazonium monofonctionnels.

Pour une quantité de coulombs donnée, voisine de 50 μC , la résistance de transfert de charge est beaucoup plus élevée sur l'électrode modifiée par le film DS2 que par le film DS4. Les valeurs de courant d'échange ont été calculées à partir de ces valeurs de résistances de transfert de charge en utilisant l'équation 9. Sur une électrode modifiée

avec le DS2, la densité de courant d'échange est de $0,02 \text{ mA.cm}^{-2}$ contre $0,07 \text{ mA.cm}^{-2}$ sur une électrode modifiée par le DS4, en accord avec un ralentissement important du transfert en présence du film issu de DS2 et les valeurs obtenues en régime stationnaire avec respectivement $0,04 \text{ mA.cm}^{-2}$ et $0,09 \text{ mA.cm}^{-2}$. Un ralentissement du transfert de charge avait également été observé lors du dépôt du film (cf III.3.2.1). Comme discuté précédemment, le greffage de la molécule polyéther via ces deux extrémités pourrait induire un recouvrement plus important de la surface, moins de molécules au cm^2 , donc plus de couches pour une même quantité de coulombs. De plus il existe sans doute des contraintes internes dans le film qui pourraient être inhibant pour le transfert de charge, que celui-ci soit lié à la réduction du sel de diazonium ou à la réponse du $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$. Le fait d'obtenir un film plus couvrant, avec un nombre de couches plus important (pour une quantité de coulombs donnée) peut également expliquer la diminution du transport de matière du Ru^{III} dans le film.

III. 3. 2. 3) Etude du potentiel de réduction de l'eau pour DS2.

Nous avons observé l'influence de la durée de dépôt sur la réduction de l'eau dans LiNO_3 (5M) sur une électrode de carbone vitreux modifiée par DS2 (Figure 99).

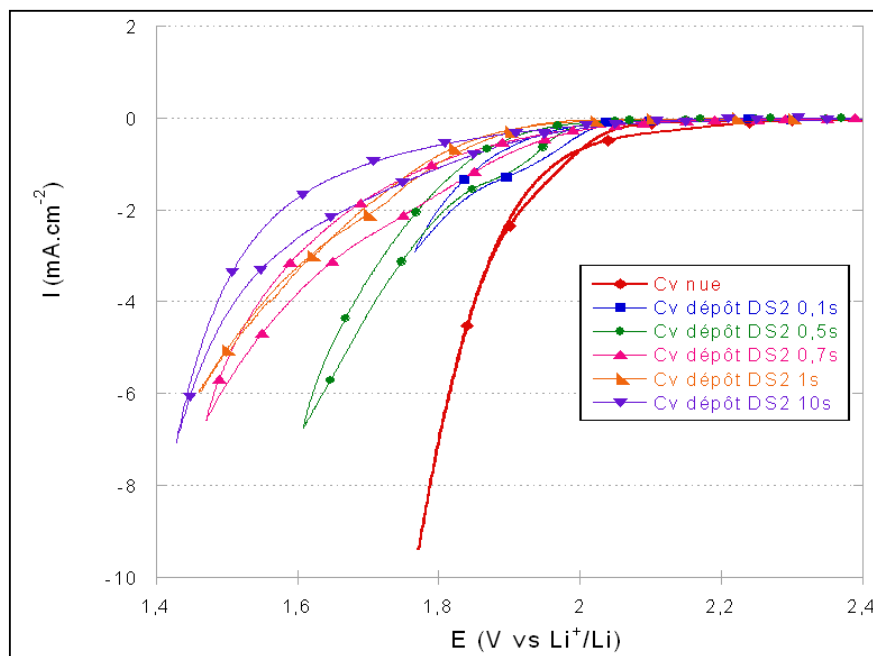


Figure 99 : Influence du temps de dépôt sur la réduction de l'eau dans LiNO_3 (5M) sur une électrode de carbone vitreux modifiée en présence de DS2.

Comme pour les autres dépôts, un décalage du potentiel associé à la réduction de l'eau est observé. Si l'on compare les résultats obtenus pour le DS2 et le DS4, pour une

même quantité de coulombs (50 μC) le décalage en potentiel est équivalent avec respectivement 190 mV et 180 mV sur les électrodes modifiées avec les films FDS4 et FDS2. Pour obtenir des décalages en potentiel importants avec le FDS4 et le FDC1, il faut déposer des films beaucoup plus épais (correspondant à un dépôt d'environ 150 μC). Pour le DS2, nous n'avons pas effectué de tel dépôt du fait du ralentissement important du transfert de charge pour des films de quelques couches.

Outre le décalage en potentiel de la réduction de l'eau, le courant de réduction de l'eau augmente moins vite avec le potentiel que sur électrode nue, ce phénomène a déjà été observé dans l'étude du DC1 et du DS4. Cette évolution indique une diminution de la cinétique de réduction de l'eau due à la présence du film, liée sans doute au transport de matière.

L'incidence de la nature du film sur la vitesse de transfert de charge du système $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ n'est pas observée pour la réduction de l'eau. Cette différence de comportement pourrait être attribuée à la taille des molécules concernées par les réactions électrochimiques, $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ étant de taille plus élevée que l'eau. Les mesures effectuées montrent que le $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ se réduit avec une modification importante du transfert de charge. Une modification des phénomènes de transport de matière dans le cas de films épais ou couvrant a également été mise en évidence. Le complexe $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ avec sa sphère de solvation étant très volumineux, le film formé à l'interface électrode/électrolyte ne permet pas une diffusion rapide sur toute l'épaisseur du film. La réponse du ruthénium va donc dépendre de l'épaisseur du film et de sa compacité, d'où les différences observées pour les électrodes modifiées avec le DS2 et le DS4. Par contre, l'eau étant une molécule de très petite taille, sa diffusion rapide à travers le film peut être envisagée. De plus, les films FDS4 et FDS2, comprennent tous deux des fonctions polaires, motifs oxyéthylènes, perméables à l'eau. La réduction de l'eau peut donc avoir lieu, de ce fait, après diffusion de l'eau à travers le film, proche de l'interface d'où des décalages en potentiel équivalents pour les électrodes modifiées avec le DS2 et le DS4.

Tableau 30 : Ecart entre le potentiel de réduction de l'eau sur électrodes modifiées et électrode nue pour une densité de courant de -1 mA.cm^{-2} et densité de courant de réduction pour $E = 1,8 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ en fonction de la quantité de coulombs associée à la réduction du DS2.

Temps de dépôt (en s)	0	0,1	0,5	0,7	1	10
Quantité de coulombs (en μC)	0	4,4	12,5	13,2	14	48
Ecart de potentiel ΔE (en mV) pour -1 mA.cm^{-2}	0	45	61	110	182	166
I (mA.cm^{-2}) pour $E = 1,8 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$	-7,1	-2,3	-2,1	-1,6	-1,0	-1,1

III. 3. 2. 4) Réaction de réduction du sel de diazonium DS3P.

Afin d'augmenter l'hydrophobicité du film, les unités oxyéthylènes ont été remplacées par des unités oxypropylènes. Nous allons donc comparer dans ce paragraphe le dépôt et les propriétés électrochimiques des électrodes modifiées par le DS3P et le DS2. Ces molécules diffèrent de par la nature de l'unité solvatante, mais toutes les deux présentent deux motifs diazoniums par molécule (Figure 100).

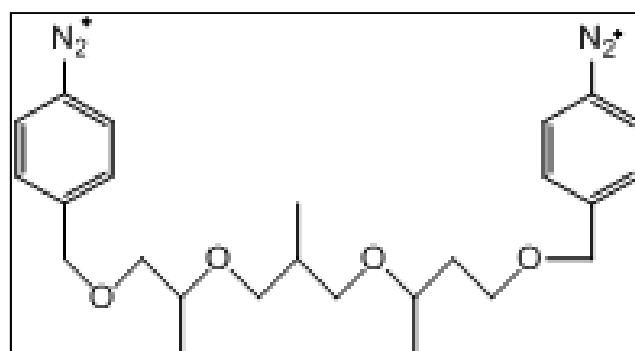


Figure 100 : Molécule du sel de diazonium DS3P.

Comme pour les autres diazoniums, le courant de réduction est proportionnel à l'inverse de la racine carrée du temps de dépôt pour des durées n'excédant pas quelques dixièmes de secondes. Le coefficient de diffusion déterminé à partir de la partie linéaire de la courbe $i=f(1/t^{1/2})$ est voisin de $1.10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, valeur légèrement inférieure à ce qui a été obtenu pour les autres composés. Cette faible différence pourrait être associée à la différence de volume hydrodynamique des sels de diazonium, le DS3P étant la molécule la plus volumineuse du fait de la présence des groupements méthyles et des trois unités oxypropylènes. En ce qui concerne l'évolution globale du courant en fonction du temps, la décroissance en courant observée pour le DS3P est voisine de celle obtenue pour le DS2, donc plus rapide que les décroissances observées pour les sels de mono diazoniums.

Les quantités de coulombs associées à la réduction du DS3P sont données sur le Tableau 31 et comparées à celles obtenues pour le DS2. Comme discuté pour le DS2, ce comportement pourrait être associé à la morphologie du film. Les deux extrémités de la molécule étant greffées à la surface de l'électrode, un recouvrement très efficace de la surface pourrait être obtenu pour de faibles quantités de courant échangées.

Tableau 31 : Quantité de coulombs (μC) pour les différentes durées de dépôt pour DS3P et DS2.

Durée de dépôt (en s)	0	0,1	0,5	1
DS3P	0	3,2	6,5	11
DS2	0	4,4	12,5	14

III. 3. 2. 5) $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ pour DS3P.

1. Etude par voltammétrie cyclique.

Les dépôts obtenus avec le DS3P induisent un ralentissement très élevé de la cinétique d'oxydo-réduction de la sonde $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ (Figure 101 et Tableau 32). Pour un dépôt de 13 μC seulement, une extinction complète de la réponse du $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ est obtenue. Si on compare cette réponse à celles obtenues avec le DS2 et le DS4, pour des quantités de coulombs équivalentes, les différences sont notables, pour ces derniers l'écart entre le pic de réduction et le pic d'oxydation est nettement plus faible avec seulement une centaine de mV avec le DS4 et entre 100 et 200 mV avec le DS2. (Toutes les durées de dépôt non pas été réalisées pour tous les sels de diazonium suivant leur vitesse de recouvrement d'où les cases grisées dans les tableaux).

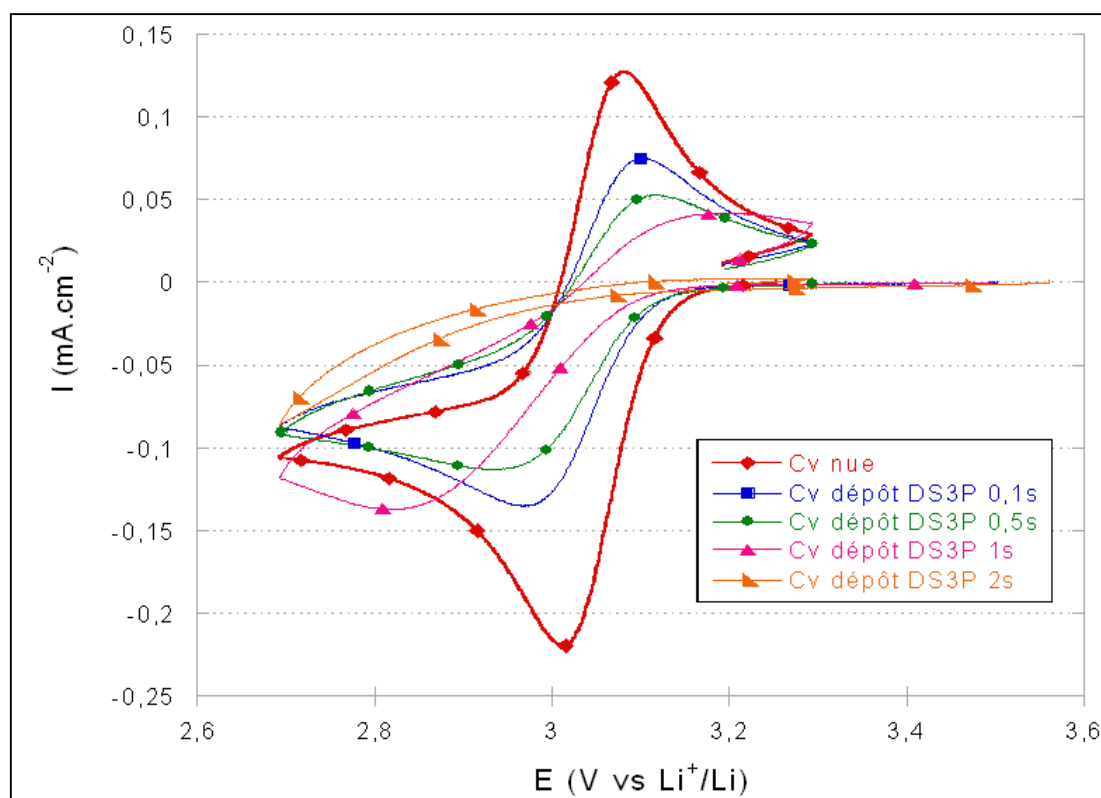


Figure 101 : Influence de la durée du dépôt sur la réponse électrochimique du couple $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ dans LiNO_3 (5M) sur une électrode de carbone vitreux modifiée par réduction du DS3P.

Tableau 32 : Comparaison de l'influence de la durée du dépôt sur la réponse électrochimique du couple $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ dans LiNO_3 (5M) sur une électrode de carbone vitreux modifiée par réduction des sels de diazonium DS3P et DS2.

Durée du dépôt (en s)	0	0,1	0,5	1	2	10
DS3P						
Quantité de coulombs (en μC)	0	3,2	6,5	11	14,8	
$\Delta E_p(\text{mV})$	68	135	187	373	signal très large	
I_{pic} en réduction (mA.cm^{-2})	-0,219	-0,135	-0,113	-0,137	-0,087	
DS2						
Quantité de coulombs (en μC)	0	4,4	12,5	14		48
ΔE_p (mV)	78	104	141	309		434
I_{pic} en réduction (mA.cm^{-2})	-0,180	-0,156	-0,152	-0,110		-0,120

2. Etude par SIE.

L'étude par SIE, nous a permis de quantifier l'effet des films issus du DS3P sur la cinétique de la réaction $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$. La résistance de transfert de charge augmente très rapidement avec la durée du dépôt en accord avec les modifications notables observées par voltammétrie cyclique. La résistance de transfert de charge est significativement augmentée en utilisant des sels de di-diazonium, en particulier le DS3P, pour une même quantité de coulombs, la résistance obtenue avec le FDS3P est plus de 2 fois supérieure à la résistance obtenue avec le FDS4, et 10 fois supérieure à celle obtenue avec le FDC1.

Du fait de la morphologie du dépôt avec des substituants de la molécule contraints de se mettre parallèlement à la surface de l'électrode, le recouvrement de l'électrode pourrait être obtenu pour des quantités de coulombs beaucoup plus faibles que ce qui a été déterminé pour le nitrophényl. Les fortes évolutions de la résistance de transfert de charge pour des durées de dépôt de 0,1s, 3 μC , semble indiquer que le dépôt deviendrait couvrant dès ces faibles quantités de coulombs.

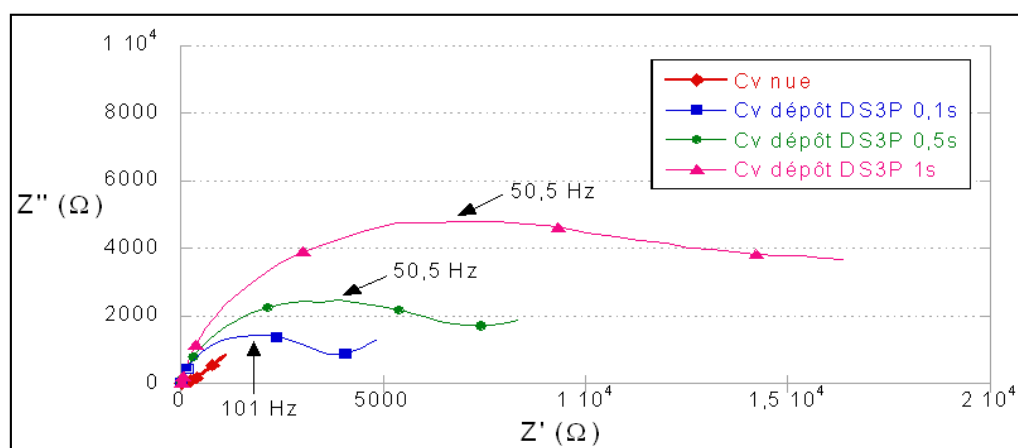


Figure 102 : Influence de la durée du dépôt sur la résistance de transfert de charge du couple $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ dans LiNO_3 (5M) d'une électrode de carbone vitreux modifiée à partir de DS3P.

Dans le Tableau 33 nous avons rassemblé les résultats obtenus par SIE sur les films FDS3P.

Tableau 33 : Paramètres caractéristiques de la modélisation des mesures effectuées par SIE de la réponse du couple $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ au potentiel standard sur des électrodes modifiées avec le FDS3P.

Durée du dépôt (en s)	0	0,1	0,5	1	2
Quantité de coulombs (en μC)	0	3,2	6,5	11	14,8
R_{tc} (en Ω)	320	3800	6400	8000	107 000
Capacité ($\mu\text{F.s}^{\alpha-1}$)	0,61	1	2	1	1
α	0,96	0,84	0,78	0,80	0,68
τ (s^{α})	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-1}$

Les valeurs de la résistance de transfert associée à des films épais, obtenus avec environ 50 μC sont comparées (Tableau 34) pour les différents sels de diazonium. Pour le DS3P un film associé à 50 μC n'a pas été réalisé (valeur de R_{tc} trop élevée pour des films formés associés à une dizaine de μC), mais une résistance de transfert de charge bien supérieure à 100 k Ω est attendue.

Tableau 34 : Valeurs des résistances de transfert associées à des films épais (environ 50 μC) pour les différents sels de diazonium.

Diazonium	DC1	DS4	DS2	DS3P
Résistance R_{tc} (en Ω)	1290	4900	23 000	>> 100 000

Pour des films épais (associés à quelques couches de composé), les valeurs de R_{ct} dépendent notablement de la nature du film. De façon générale, l'utilisation d'un sel de diazonium di-fonctionnel inhibe le transfert électronique vis-à-vis du système $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$. Cette différence pourrait sans doute être due à l'arrangement que prennent les molécules vis-à-vis de la surface. Les composés monofonctionnels ont plutôt une structure peigne, perpendiculaire à la surface, le recouvrement de la surface se fait donc essentiellement via les cycles aromatiques. La longueur du substituant en para de la fonction de greffage va surtout influencer l'épaisseur du film. Pour les molécules di-fonctionnelles, les substituants du cycle aromatique devraient préférentiellement être parallèle à la surface, contribuant à un recouvrement plus efficace. Ainsi pour une même quantité de coulombs échangés, plus le substituant sera long plus le recouvrement sera important (Figure 103). Ceci pourrait expliquer les résistances de transfert de charge très élevées obtenues pour les films FDS3P.

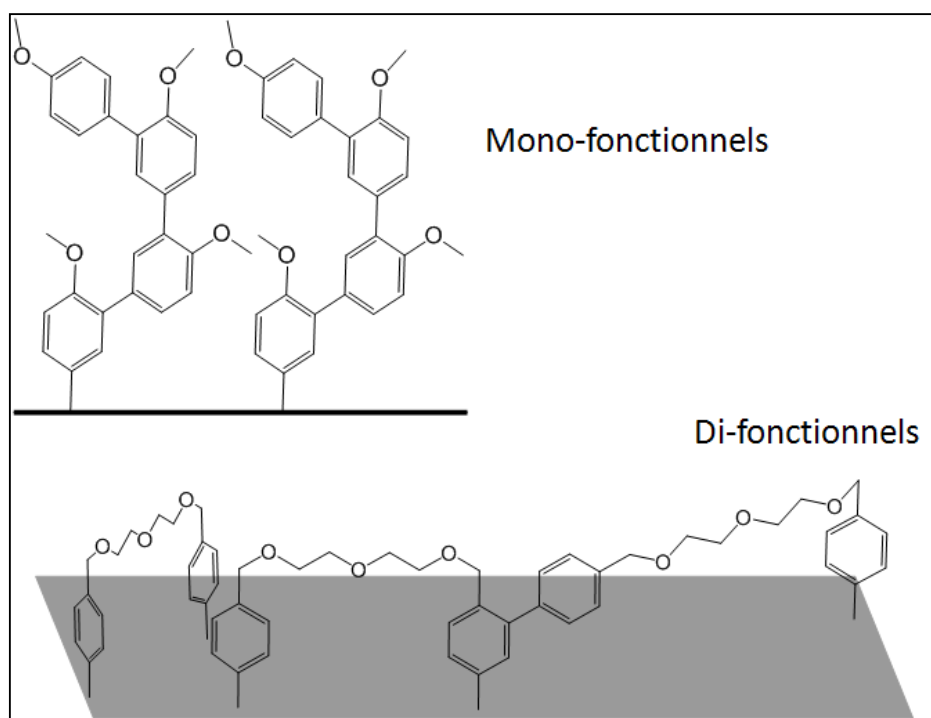


Figure 103 : Représentation schématique probable du greffage des sels de diazonium suivant qu'ils soient mono ou di fonctionnels.

De plus, la morphologie du film a sans doute également un effet : une structure contrainte et encombrée (motifs oxypropylènes à la place des motifs oxyéthylènes) est sans doute moins favorable pour la cinétique de transfert électronique et pour la diffusion du système $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$. De plus, la sonde $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ est une molécule polaire, elle a de ce fait une moins bonne affinité pour les films FDS3P que pour les films FDS2 et FDS4, ce qui peut induire une augmentation du transfert de charge du fait de la mauvaise qualité de l'interface film/électrolyte et du transport de matière.

III. 3. 2. 6) Etude du potentiel de réduction de l'eau pour DS3P.

Le potentiel de réduction de l'eau est fortement déplacé vers les potentiels cathodiques pour des dépôts de faibles épaisseurs (Tableau 35). En effet, pour des films de respectivement 3,4 et 6,5 μC , des diminutions de potentiel de 250 mV et de 400 mV sont obtenues pour une densité de courant de $-1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Sur les films FDS2, obtenus pour des quantités de coulombs équivalentes, la diminution du potentiel est beaucoup plus faible, avec des valeurs comprises entre 40 et 60 mV. Cette forte surtension de réduction de l'eau est sans doute à associer au caractère faiblement hydrophile des fonctions oxypropylènes, qui limitent la diffusion de l'eau à travers le film.

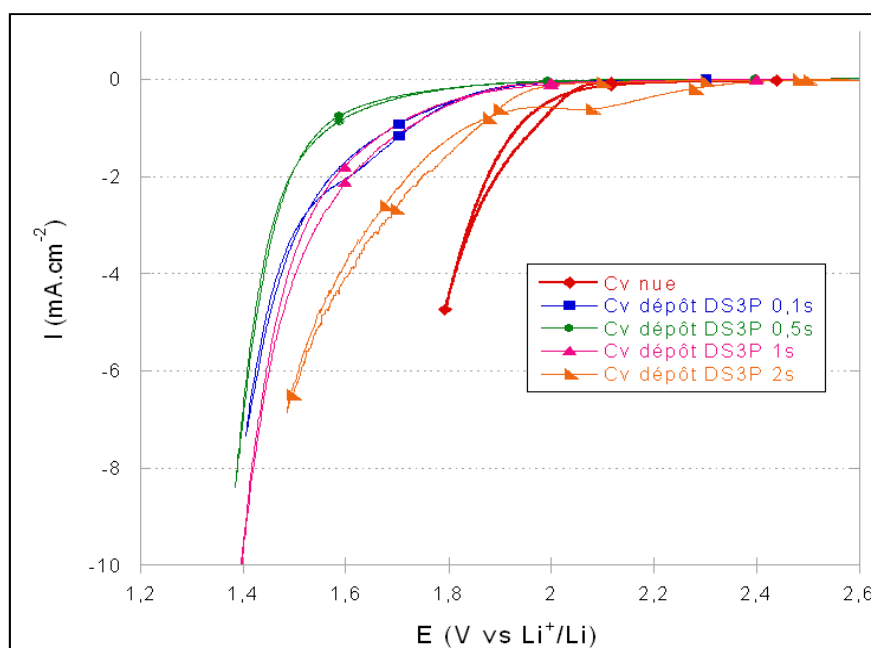


Figure 104 : Influence de la durée du dépôt sur la réduction de l'eau dans LiNO_3 (5M) sur une électrode de carbone vitreux modifiée en présence de DS3P.

Pour des dépôts plus épais, le décalage en potentiel est beaucoup plus faible avec un décalage de 250 mV pour un film obtenu avec $11 \mu\text{C}$ et seulement de 130 mV pour $14 \mu\text{C}$. Les dépôts obtenus avec les films FDS3P conduisent dans ce cas à de moins bons résultats que ceux obtenus avec les autres films. Ce comportement inattendu pourrait être associé à une augmentation de la perméabilité du film à l'eau via des nano-craquelures. L'eau pouvant diffuser plus facilement dans le film, la cinétique de réduction en serait augmentée. Ces nano-craquelures pourraient être associées aux contraintes présentes dans le film. Ces défauts sont toutefois de faibles dimensions, car la réponse électrochimique du $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ est très détériorée par la présence du film FDS3P.

Tableau 35 : Ecart entre le potentiel de réduction de l'eau sur électrodes modifiées et électrode nue pour une densité de courant de -1 mA.cm^{-2} et densité de courant de réduction pour $E = 1,8 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ en fonction de la quantité de coulombs associée à la réduction du DS3P ou du DS2.

Durée du dépôt (en s)	0	0,1	0,5	0,7	1
DS3P					
Quantité de coulombs (en μC)	0	3,4	6,5		11
Ecart de potentiel ΔE (en mV) pour -1 mA.cm^{-2}	0	248	401		250
$I (\text{mA.cm}^{-2})$ pour $E = 1,8 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$	-4,47	-0,50	-0,19		-0,53
DS2					
Quantité de coulombs (en μC)	0	4,4	12,5	13,2	14
Ecart de potentiel ΔE (en mV) pour -1 mA.cm^{-2}	0	45	61	110	182
$I (\text{mA.cm}^{-2})$ pour $E = 1,8 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$	-7,1	-2,3	-2,1	-1,6	-1,0

IV Films sur une électrode de LiFePO_4

Afin de s'affranchir des difficultés liées au fonctionnement de l'électrode en milieu aqueux, nous avons choisi dans un premier temps d'étudier l'effet d'un film passivant sur une électrode fonctionnant parfaitement dans ce milieu : une électrode de LiFePO_4 déposée sur du nickel avec comme liant de la CMC et du NBR (cf. chapitre 2).

La composition de cette électrode composite est la suivante : 91,8%-2,2%-2%-2%-2% en LiFePO_4 -Super P[®]-Fibre VGCF-CMC-NBR respectivement. La surface spécifique d'une telle électrode est de $15,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Nous n'avons malheureusement pu faire que quelques expériences sur les électrodes de LiFePO_4 . Cette étude n'est donc qu'une étude préliminaire qui demanderait à être complétée.

IV. 1. Techniques électrochimiques de caractérisation des électrodes de LiFePO_4 modifiées.

Dans notre application batterie Li-ion aqueuse, les films formés à la surface des électrodes doivent permettre d'augmenter la surtension de réduction de l'eau sans limiter la cinétique d'insertion/désinsertion des ions lithium dans le matériau hôte par un ralentissement du transfert de charge ou du transport de matière.

Dans ce paragraphe, nous allons étudier l'impact des films obtenus par réduction des sels de diazonium sur le fonctionnement des électrodes de LiFePO_4 . Pour cela, des sels de diazonium ont été réduits à la surface d'une électrode de LiFePO_4 , puis cette électrode a été testée en voltammétrie cyclique et par SIE afin d'évaluer l'effet de ce film sur l'insertion et la désinsertion des ions lithium et sur la cinétique de réduction de l'eau.

Avant de modifier la surface de l'électrode de LiFePO_4 par réduction d'un sel de diazonium, les caractéristiques électrochimiques de l'électrode ont été évaluées par voltammétrie cyclique effectuée à une vitesse de balayage de $0,01 \text{ mV.s}^{-1}$ (Figure 105) et par spectroscopie d'impédance au potentiel standard du couple $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$.

L'écart entre les potentiels de pic (ΔE_p) est de 87 mV illustrant la rapidité de ce système, avec un rendement coulombique légèrement inférieur à 1. Comme discuté dans le chapitre 2, le processus d'insertion/désinsertion du lithium dans LiFePO_4 peut être considérée comme réversible et rapide à la vitesse de balayage utilisée. La capacité spécifique échangée (calculée en décharge) pour cette électrode est de 169 mAh.g^{-1} , identique à la valeur théorique de 170 mAh.g^{-1} . Nous pouvons noter que la désinsertion

des ions lithium se fait cependant de façon plus lente que l'insertion avec un léger étalement du pic en décharge. En milieux organique, le ralentissement de la cinétique d'insertion/désinsertion de Li^+ est associé à la création d'un film de passivation à l'interface électrolyte et grains de matériaux actifs (nommée SEI Solid Electrolyte Interface) liée à la réactivité de l'électrolyte lors du cyclage du matériau. La création de cette SEI entraîne une perte de capacité ^[25] et augmente la résistance de l'électrode. Nous pouvons supposer qu'un tel phénomène pourrait être à l'origine du ralentissement de la cinétique d'insertion/désinsertion de Li^+ dans LiFePO_4 lors du cyclage d'une électrode non modifiée et influence la réponse en décharge.

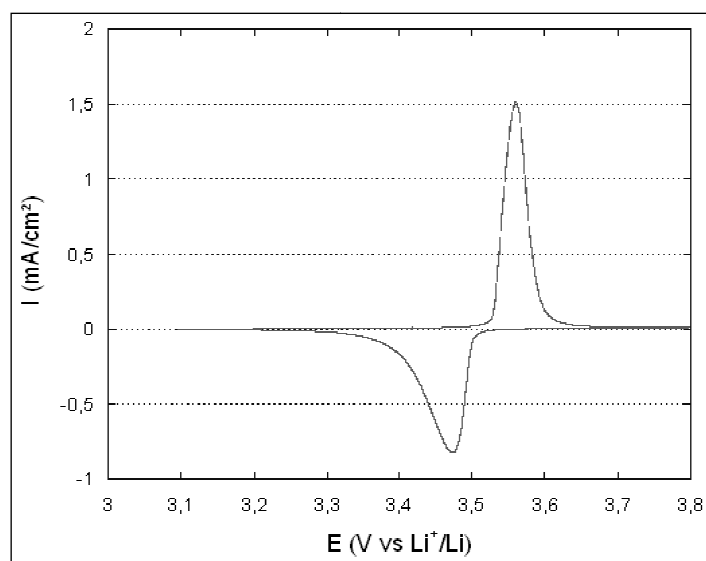


Figure 105 : Voltammétrie cyclique d'une électrode de LiFePO_4 sur nickel avec liant CMC/NBR, dans LiNO_3 (5M) à $0,01\text{mV.s}^{-1}$.

Les mesures de spectroscopie d'impédance ont été effectuées au potentiel standard de l'électrode, 3,53 V vs Li^+/Li entre 65kHz et 1 mHz, après un temps suffisant pour atteindre l'état stationnaire. Celui-ci a été vérifié par la superposition des spectres lors d'un balayage en fréquence aller/retour. Cette mesure nous permettra de séparer les limitations dues au transfert de charge et au transport de matière (Figure 106).

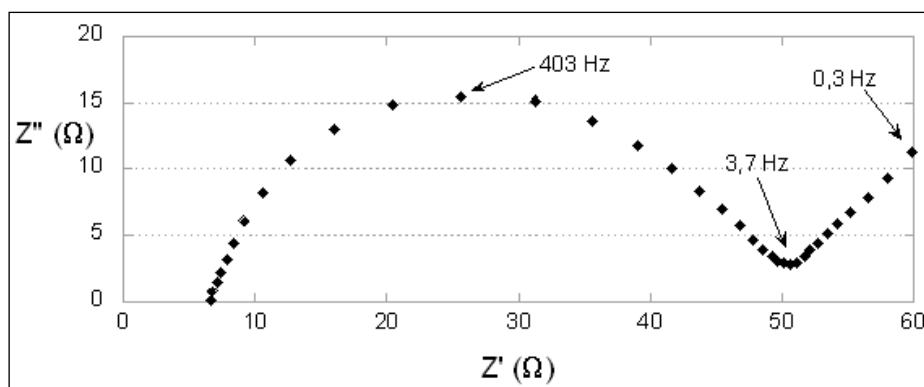


Figure 106 : Spectroscopie d'impédance d'une électrode de LiFePO_4 nue dans LiNO_3 (5M) à $E = 3,5$ V vs Li^+/Li entre 65 kHz et 50 mHz.

Le comportement d'une électrode d'insertion dans un électrolyte est le plus souvent représenté par une résistance à haute fréquence associée à la résistance de l'électrolyte. A moyenne fréquence, un demi-cercle, associé au transfert de charge dû à l'insertion / désinsertion du lithium, est observé avec R_{tc} la résistance de transfert de charge, et C_{dc} la capacité de la double couche ^[26]. A basse fréquence, une droite est observée associée au transport de matière. Pour les matériaux d'insertion, la diffusion des espèces ioniques est de type restreint, c'est-à-dire que le flux de diffusion de l'espèce insérée est nul à une distance fixe de l'interface et se symbolise par un W à l'envers. Cette impédance de diffusion linéaire restreinte permet de décrire les réactions mettant en jeu un transport de matière d'une espèce par diffusion dans une couche mince d'épaisseur δ dont une des parois est peu ou pas perméable à cette espèce ^[23]. Dans le cadre de notre étude nous ne nous sommes pas intéressés à cette réponse basse fréquence.

La réponse du circuit équivalent donné dans la Figure 107 peut-être utilisée pour lisser les courbes expérimentales et déterminer les valeurs de R_s , R_{tc} et C_{dc} .

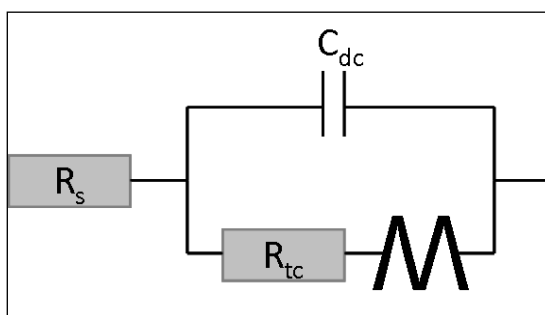


Figure 107 : Circuit équivalent associé à la réponse électrochimique d'une électrode de LiFePO_4 .

Cependant, nous avons modifié ce circuit électrique en remplaçant la capacité associée à la capacité de double couche par un CPE afin d'ajuster au mieux la réponse du

modèle au comportement du système. Le circuit retenu pour représenter le comportement de nos électrodes composites avec l'électrolyte est présenté à la Figure 108. La réduction du sel de diazonium est effectuée en milieux aqueux LiNO_3 (5M) avec une concentration en sel de diazonium de 2 mM. Un montage classique à trois électrodes est réalisé. Le potentiel de réduction du diazonium utilisé est imposé jusqu'à ce qu'une capacité Q fixée soit atteinte. Le potentiel de réduction appliqué pour chaque sel de diazonium est le même que celui défini pour l'étude sur carbone vitreux.

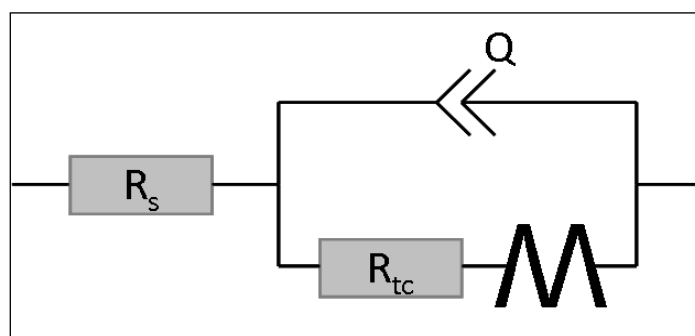


Figure 108 : Circuit électrique équivalent complet choisi pour représenter le comportement électrochimique d'une électrode de LiFePO_4 .

Une mesure de spectroscopie infrarouge a été réalisée pour mettre en évidence la présence d'un film sur l'électrode (Figure 109).

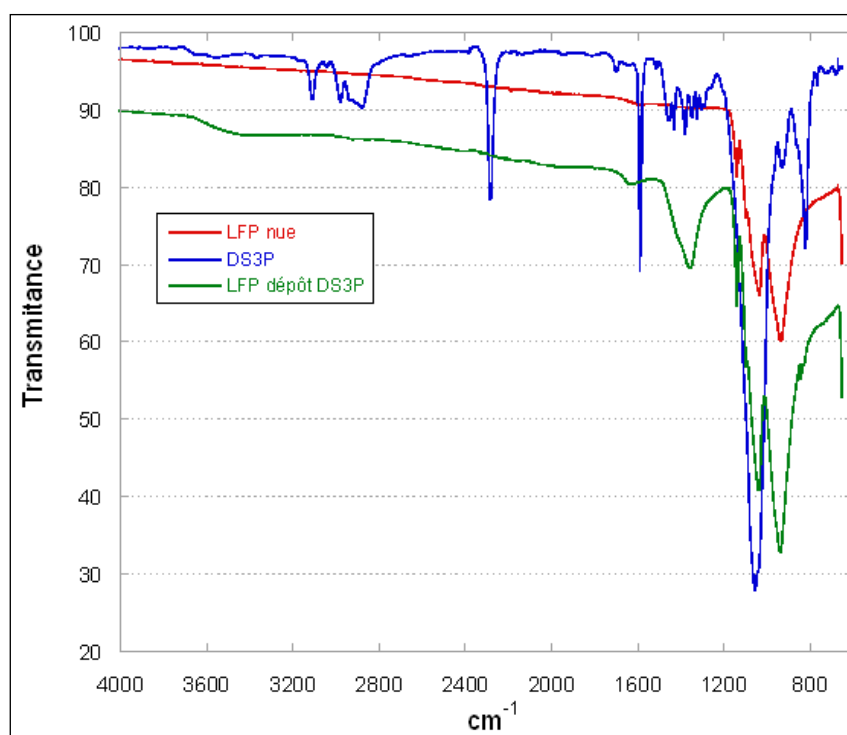


Figure 109 : Spectre IR (ATR) du sel de diazonium DS3P (dépôt 14 mC), d'une électrode de LiFePO_4 et d'une électrode de LiFePO_4 modifiée par réduction du DS3P.

Le spectre IR du sel de diazonium DS3P, présente les bandes de vibration classiquement observées pour les sels de diazonium avec un pic vers 2200 cm^{-1} caractéristique de la bande de vibration d'élongation $\text{N} \equiv \text{N}$ ^[24]. Sur le spectre IR de l'électrode modifiée, la bande de vibration à 2200 cm^{-1} n'est plus observée, preuve qu'il ne reste pas de fonction diazonium à la surface de l'électrode suite à la réduction du sel, tandis qu'à 1650 cm^{-1} la signature de l'aromatique est détectée.

Des différences notables existent entre le spectre IR de l'électrode de LiFePO_4 et l'électrode modifiée. Le spectre IR du LiFePO_4 comprend à moyenne fréquence 4 bandes de vibration d'élongation associées à l'anion PO_4^{3-} dans une structure olivine à 934, 1034, 1089 et 1138 cm^{-1} ^[27]. Ces bandes de vibration sont nettement modifiées lors de l'extraction du lithium. Des modes de vibration de déformation sont également obtenus pour des longueurs d'onde comprises entre 700 cm^{-1} et 450 cm^{-1} .

Sur le spectre IR de l'électrode modifiée, les bandes caractéristiques de LiFePO_4 sont conservées mais une nouvelle bande de vibration de faible intensité apparaît à 1700 cm^{-1} caractéristique de la présence de groupements phényles substitués ainsi qu'un ensemble de bandes de vibration intenses entre 1200 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} caractéristique des vibrations C-H et C-O du groupement oxypropylène^[28, 29]. Ces résultats confirment que le sel de diazonium s'est bien réduit avec greffage de molécules aromatiques à la surface de l'électrode.

IV. 2. Caractérisations électrochimiques des dépôts sur LiFePO_4 :

IV. 2. 1. Sel de diazonium DC1

Pour le sel de diazonium DC1 nous avons réalisé différents essais de dépôt sur une électrode de LiFePO_4 que nous avons fait cycliser dans LiNO_3 (5M) à $0,01\text{ mV.s}^{-1}$. Nous avons effectué deux dépôts de 10 mC et 2 mC respectivement afin d'évaluer l'influence de l'épaisseur du film sur les propriétés électrochimiques de l'électrode de LiFePO_4 modifiée (Figure 112)

IV. 2. 1. 1) Réduction du sel de diazonium DC1

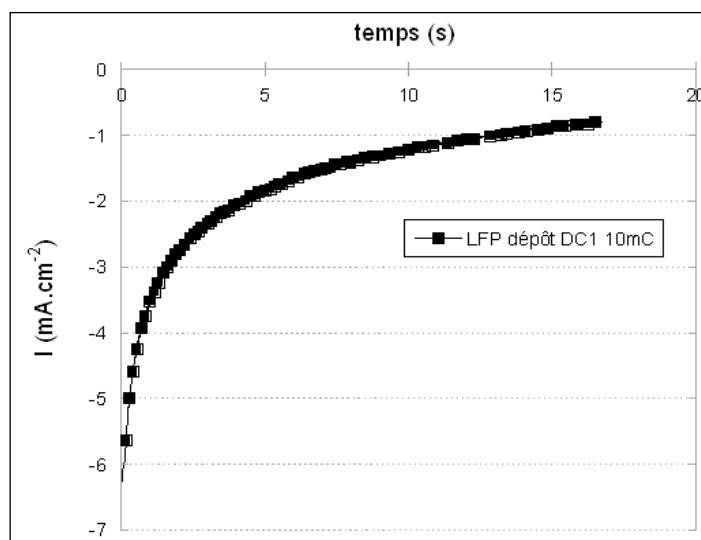


Figure 110 : Densité de courant en fonction du temps lors du dépôt d'un film avec DC1 de 10mC ($E = 3,14 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$) sur LiFePO_4 .

La densité de courant en fonction de l'inverse de la racine carrée du temps ne suit pas une évolution linéaire. Comme discuté sur le carbone vitreux, pour des durées de dépôt supérieures à quelques dixièmes de seconde, le mécanisme de réduction des sels de diazonium devient complexe. Pour des temps inférieurs à environ 0,2s ($1/t^{1/2} = 2,23 \text{ s}^{1/2}$) nous obtenons une droite (Figure 111).

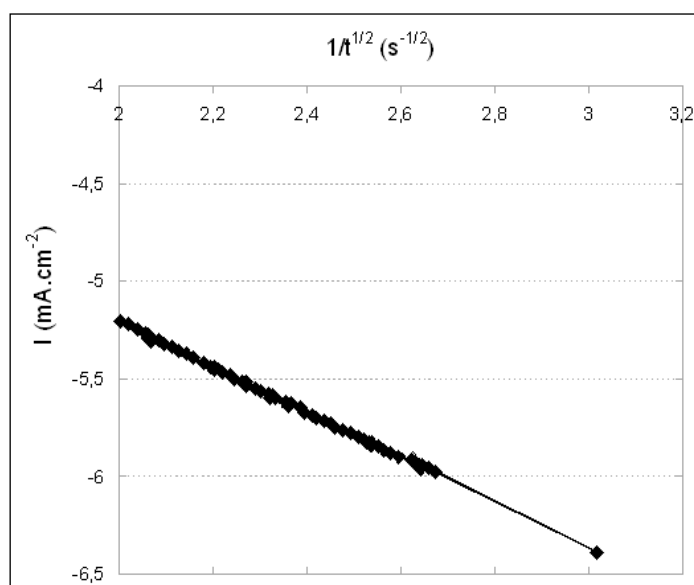


Figure 111 : Evolution de la densité de courant en fonction de l'inverse de la racine carrée du temps lors de la réduction du DC1 (film associé à une quantité de coulombs de 10 mC) ($E = 3,14 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$) sur une électrode de LiFePO_4 pour des temps courts.

Le coefficient de diffusion ne peut pas être déterminé à partir de cette droite, car la surface effective de l'électrode n'est pas connue. En effet, la surface active de l'électrode en tenant compte des surfaces spécifiques de LiFePO_4 et du carbone ainsi que du grammage de l'électrode, est de 780 cm^2 . Si toute cette surface avait été active les valeurs de courant mesurées auraient été plus importantes. La valeur de la pente de cette droite peut nous permettre d'estimer la surface active pour la réduction du diazonium. En effet, si l'on suppose que la valeur du coefficient de diffusion est peu modifiée, c'est-à-dire que le sel de diazonium diffuse à la même vitesse dans la porosité de l'électrode que dans l'électrolyte (avec un coefficient de diffusion de $2.10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ déterminé lors de l'étude sur carbone vitreux) une surface active d'environ 3 cm^2 est obtenue, pour les temps courts (0,2 s). En effet, une modification de la surface active peut être obtenue au cours du dépôt, par diffusion des sels de diazonium à l'intérieur de la porosité de l'électrode. Cette surface active est nettement inférieure à la surface spécifique de l'électrode, 780 cm^2 , le film issu de la réduction du sel de diazonium ne va donc sans doute pas être obtenu de manière uniforme à la surface des grains d'électrode, mais plus à l'interface électrode/électrolyte.

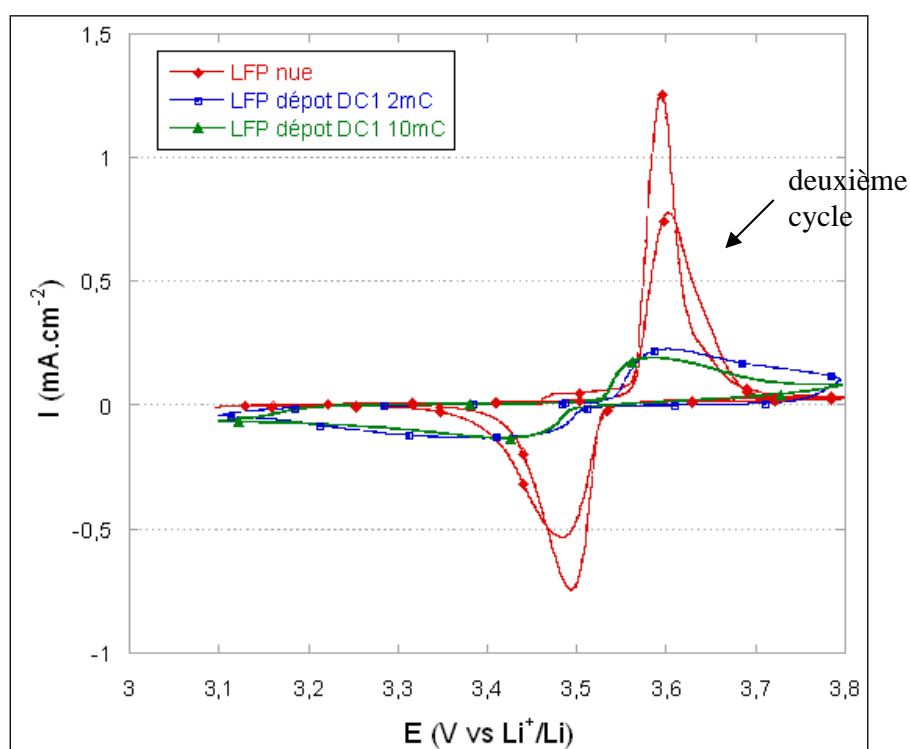


Figure 112 : Voltammétrie cyclique d'une électrode de LiFePO_4 modifiée par DC1 (film de 2 mC et 10 mC) et non modifiée (1^{er} et 2^{ème} cycle) dans LiNO_3 (5M) à $0,01 \text{ mV.s}^{-1}$.

Le cyclage induisant un élargissement des pics d'insertion/désinsertion, la réponse obtenue pour les électrodes modifiées doit être comparée au deuxième cycle d'une électrode de LiFePO_4 . Les pics d'insertion/désinsertion sur électrodes modifiées sont beaucoup plus larges, avec une diminution significative du courant de pic. L'insertion/désinsertion du lithium devient moins rapide. Les capacités en décharge des électrodes sont également modifiées avec des pertes de capacité comprise entre 10% pour un film obtenu pour une quantité de coulombs de 2 mC et de 30% pour un film obtenu pour une quantité de coulombs de 10 mC.

Les réponses électrochimiques des électrodes modifiées ne sont cependant pas cohérentes avec la quantité de coulombs associée à la réduction du sel de diazonium. Les réponses électrochimiques par voltammétrie cyclique des électrodes modifiées sont voisines pour un dépôt associé à une quantité de coulombs de 10 mC et 2 mC. Cependant, le dépôt réalisé avec une quantité de coulombs de 10 mC, réduit de manière importante la capacité de l'électrode, avec une perte de capacité de 30%. Ceci pourrait être associé à l'isolement de particules de LiFePO_4 du fait de la formation d'un film épais en surface de celles-ci.

Tableau 36 : Ecart entre les potentiels de pics et valeurs de densité de courant du pic de réduction pour les différents dépôts effectués avec DC1.

Quantité de coulombs (mC)	ΔE (mV)	Densité de courant de pic (mA.cm^{-2})	% perte de capacité
0	87	1,5	
2	200	0,22	15
10	170	0,19	30

L'étude par SIE montre une évolution très importante du spectre d'impédance, avec une augmentation de la réponse associée au transfert de charge (Figure 113). Dans le Tableau 37 sont rassemblés les résultats des mesures effectuées sur les électrodes de LiFePO_4 .

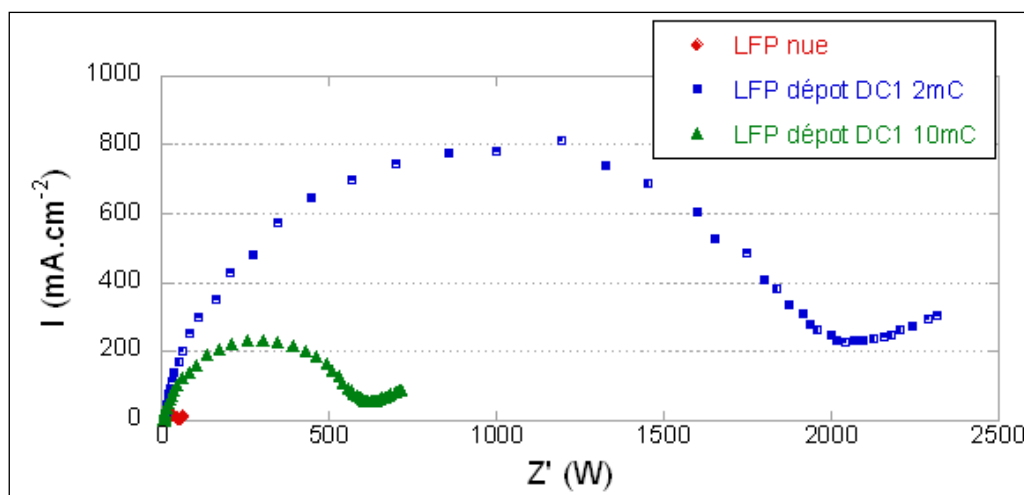


Figure 113 : Spectroscopie d'impédance d'une électrode de LiFePO_4 non modifiée et modifiées par réduction du DC1 pour une quantité de coulombs de 2 mC et 10 mC.

La résistance de transfert de charge (R_{tc}) mesurée pour une électrode nue est de 43Ω et augmente à 570Ω et 1900Ω sur une électrode modifiée par un dépôt associé à 10 mC et 2 mC respectivement (Figure 113 et Tableau 37). Cette importante différence entre les deux expériences menées n'avait pas été observée sur l'étude par voltammétrie cyclique, où les réponses électrochimiques des deux électrodes modifiées semblaient voisines. La différence vient essentiellement du choix du potentiel de mesure, $3,5 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$. En effet, sur les voltammétries cycliques (Figure 112), on peut voir une différence notable entre les pentes $i = f(E)$, à ce potentiel d'équilibre, pour les deux courbes, avec une pente beaucoup plus faible pour le dépôt réalisé avec 2 mC. Si la mesure d'impédance avait été réalisée au potentiel de pic, un comportement sans doute voisin pour les deux électrodes modifiées aurait été obtenu.

La réaction de transfert de charge, évaluée au potentiel d'équilibre, est ainsi nettement ralentie par la présence du film. Ce ralentissement ne semble pas être directement associé à la quantité de coulombs échangée lors de la réduction du sel de diazonium. De plus, si l'on rapporte la quantité de coulombs associée à la réduction du sel de diazonium à la surface spécifique de l'électrode, 780 cm^2 , nous obtenons des quantités de coulombs par unité de surface comprises entre 2 et $12 \mu\text{C.cm}^{-2}$, soit au maximum $1,2 \cdot 10^{-10}$ mole de molécules par cm^2 d'électrode. Ce nombre de moles est inférieur d'un ordre de grandeur au nombre de molécules permettant un recouvrement total de la surface ^[1]. Les dépôts réalisés sur les électrodes de LiFePO_4 sont donc loin d'être couvrants du moins si l'on considère un dépôt uniforme sur la surface de l'électrode, alors que les effets du film sur la réaction électrochimique d'insertion/désinsertion du lithium sont très importants.

Comme discuté lors des résultats associés à la réduction du sel de diazonium, les films formés à la surface de l'électrode ne sont donc pas homogènes à travers l'épaisseur de l'électrode.

Les électrodes de LiFePO_4 sont des électrodes volumiques, afin d'obtenir un film homogène sur la surface active de l'électrode, le sel de diazonium doit diffuser à l'intérieur de l'électrode via la structure poreuse de l'électrode. La durée d'électrolyse du sel de diazonium étant relativement courte, quelques secondes (entre 10 et 20s), elle ne laisse sans doute pas le temps au sel de diazonium de diffuser de manière homogène à l'intérieur de la porosité de l'électrode. Ceci peut sans doute induire un film plus épais au voisinage de la surface extérieure de l'électrode (côté séparateur), et créer une barrière dense vis-à-vis de la diffusion des ions lithium au sein de la porosité de l'électrode. Les dépôts obtenus dépendent alors d'un paramètre difficile à maîtriser qui est la diffusion des sels de diazonium dans la structure de l'électrode, structure dont va dépendre l'imprégnation de l'électrode par l'électrolyte.

Il est difficile de comparer l'évolution des résistances de transfert de charge (pour une même concentration en fonctions greffées par unité de surface) dans le cadre de notre étude sur carbone vitreux et sur électrode de LiFePO_4 , les réactions électrochimiques mises en jeu étant bien différentes. Pour que l'insertion du cation lithium ait lieu dans la structure du matériau d'intercalation, Li^+ doit diffuser à travers le film, jusqu'à LiFePO_4 ce qui n'était pas nécessaire pour le complexe de ruthénium, le transfert de charge pouvant se faire par effet tunnel ou via la structure π conjuguée, sans nécessiter la diffusion du complexe jusqu'à la surface de l'électrode. De ce fait, dans le cadre de LiFePO_4 , le transfert de charge peut être limité par un appauvrissement en ion Li^+ à l'interface matériau actif/électrolyte en raison d'une diffusion du cation Li^+ ralentie par la présence du film de méthoxyphényle formé en surface de l'électrode. En effet le groupement méthoxyphényle est hydrophobe (un seul oxygène pour 7 carbones) et n'a pas de pouvoir de solvation vis-à-vis du cation lithium.

Tableau 37 : Paramètres caractéristiques des mesures effectuées par SIE au potentiel d'équilibre des électrodes LiFePO₄ modifiées avec le DC1.

Quantité de coulombs (en mC)	0	2	10
R_{tc} (Ω)	45	1900	570
Capacité ($\mu F.s^{-1}$)	27	10	11
α	0,8	0,9	0,9
τ (s ^m)	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-3}$

IV. 2. 2. Sel de diazonium DS4

Afin d'évaluer, l'effet de la nature du sel de diazonium greffé sur les propriétés du film formé en surface de l'électrode, un dépôt associé à 2 mC a été réalisé avec le sel de diazonium DS4. Nous avons fait cycler dans LiNO₃ (5M) à 0,01 mV.s⁻¹ notre électrode modifiée (Figure 114).

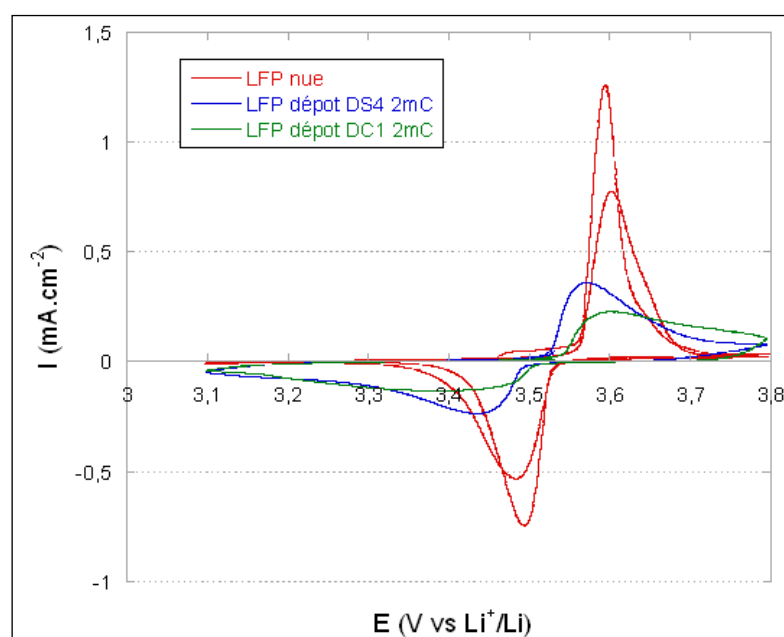


Figure 114 : Voltammétrie cyclique d'une électrode de LiFePO₄ modifiée par réduction du DS4 (film de 2mC) et du DC1 (film de 2mC) dans LiNO₃ (5M) à 0,01mV.s⁻¹.

Les voltammétries cycliques de l'électrode modifiée par le DS4 sont données sur la Figure 114. Le dépôt réalisé avec le DS4 induit, comme pour le DC1 une nette modification de la voltammétrie cyclique, avec un élargissement des pics d'insertion et de désinsertion avec un ΔE_p qui passe de 87 mV sur électrode nue à 136 mV sur électrode modifiée. L'écart des pics est moins important que ce qui est obtenu pour les électrodes modifiées avec le DC1, avec un ΔE_p d'environ 200 mV. On observe comme pour le DC1,

une légère diminution de la capacité de l'électrode avec une perte de 12%, diminution voisine de celle obtenue pour le DC1 pour une même quantité de coulombs échangée lors du dépôt.

La résistance de transfert de charge, au potentiel d'équilibre, passe de 43 Ω sur électrode nue à 330 Ω sur électrode modifiée. Le film obtenu, pour une faible quantité de coulombs échangée n'induit pas une forte augmentation de la cinétique de la réaction de transfert de charge au potentiel d'équilibre. Les résultats de voltammétrie cyclique et de SEI semblent indiquer que pour des films formés avec de faibles quantités de coulombs, le film obtenu à partir du DS4 est moins pénalisant que le film formé à partir du DC1. Cette conclusion demande à être confirmée par des mesures complémentaires. Pour des quantités de coulombs échangées, plus importantes 14 mC à la place de 2 mC, le film greffé en surface de l'électrode à partir du DS4 devient bloquant, avec une perte très importante de la capacité de l'électrode, de 76%.

Il semble donc que si l'on limite le dépôt à des films de très faibles épaisseurs, l'utilisation du DS4 permet d'obtenir une insertion/désinsertion du lithium, certes ralentie, mais de manière moins importante que les films obtenus à partir du DC1. Cette différence pourrait être associée au caractère solvatant du film formé en surface qui induit une limitation moins importante du transport de matière du cation Li^+ . Par contre, dès que le film devient un peu plus épais, le film formé avec le DS4 induit un fort ralentissement du transport de matière qui limite fortement la cinétique de la réaction électrochimique.

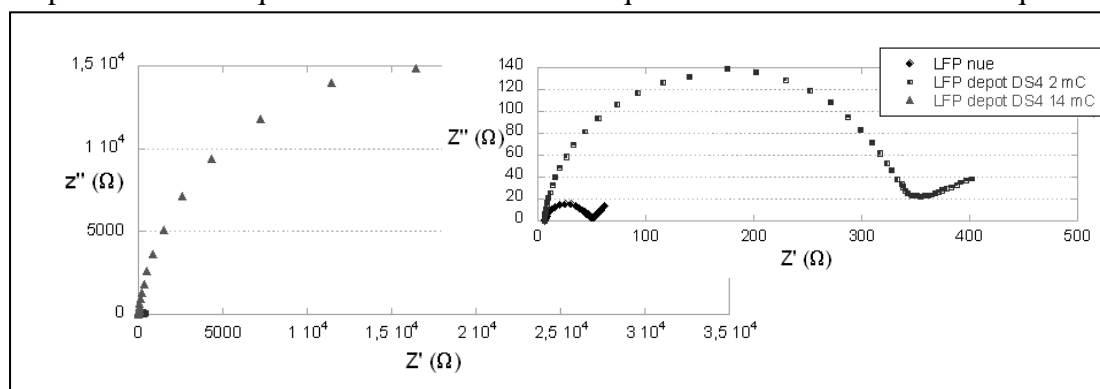


Figure 115 : Spectroscopie d'impédance d'une électrode de LiFePO_4 non modifiée et modifiée par réduction du DS4 pour une quantité de coulombs de 2 mC et 14 mC.

IV. 2. 3. Etude du potentiel de réduction de l'eau pour des électrodes de LFP modifiées.

Nous avons évalué l'effet du dépôt d'un film sur une électrode de LiFePO_4 modifiée vis-à-vis de la réduction de l'eau. Nous avons donc réalisé une voltammétrie cyclique sur les électrodes de LiFePO_4 modifiées dans LiNO_3 (5M) à une vitesse de 20 mV.s^{-1} (Figure 116).

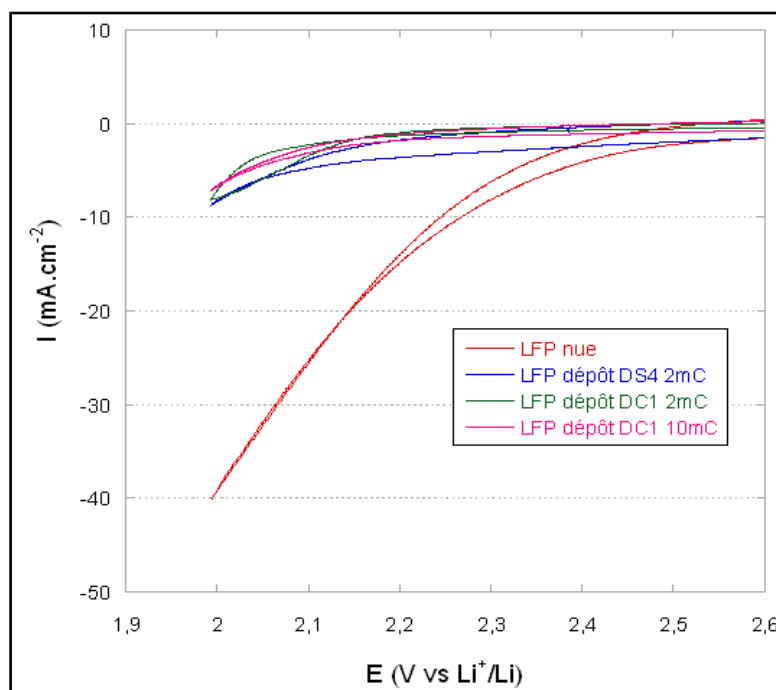


Figure 116 : Influence de la nature du film sur la réduction de l'eau dans LiNO_3 (5M) sur une électrode de LiFePO_4 modifiée en présence de DC1 et DS4.

Nous observons que la présence d'un film FDC1 ou FDS4 sur l'électrode de LiFePO_4 permet de déplacer notablement la réduction de l'eau vers des potentiels plus cathodiques. Pour les films FDC1, nous mesurons une surtension de 310 mV et 340 mV pour un film associé à une quantité de coulombs de 2 mC et 10 mC respectivement (pour une densité de courant de -1 mA.cm^{-2}). Pour le film FDS4 associé à une quantité de coulombs de 2 mC, la surtension mesurée est elle de 250 mV (pour une densité de courant de -1 mA.cm^{-2}). En accord avec notre étude sur la cinétique d'insertion/désinsertion du cation Li^+ , les dépôts associés à 2 et 10 mC avec le DC1, ont des comportements similaires vis-à-vis du décalage en potentiel de la réduction de l'eau. Ceci pourrait être associé, comme nous l'avons noté précédemment au caractère hétérogène du film formé en surface de l'électrode.

Le potentiel de réduction de l'eau dépend de la nature de la surface de l'électrode, du fait d'étapes d'adsorption/désorption du proton lors du mécanisme de réduction. De ce fait, le greffage de molécules organiques à la surface de LiFePO_4 comme pour le carbone vitreux, modifie l'état de surface et induit un changement des phénomènes d'adsorption, se traduisant par une diminution de la cinétique de réduction de l'eau. De plus l'eau doit diffuser à travers le film formé pour se réduire à la surface de l'électrode.

Le film greffé à partir du sel de diazonium DS4, semble induire un décalage en potentiel légèrement plus faible, 250 mV contre 310 mV pour le DC1 (pour une densité de courant de -1 mA.cm^{-2} et des quantités de coulombs échangées équivalentes) ce qui pourrait être associé à la polarité plus importante du film, qui permet une diffusion plus facile de l'eau.

IV. 2. 4. Sel de diazonium di-fonctionnel

Seules deux mesures ont pu être réalisées et ne sont données dans ce manuscrit que pour indiquer des pistes de recherche intéressantes à poursuivre. La modification d'électrode de LiFePO_4 a été réalisée par réduction du DS2 et du DS3P pour une quantité de coulombs échangée de 14 mC. Les voltamogrammes obtenus sont donnés sur la Figure 117.

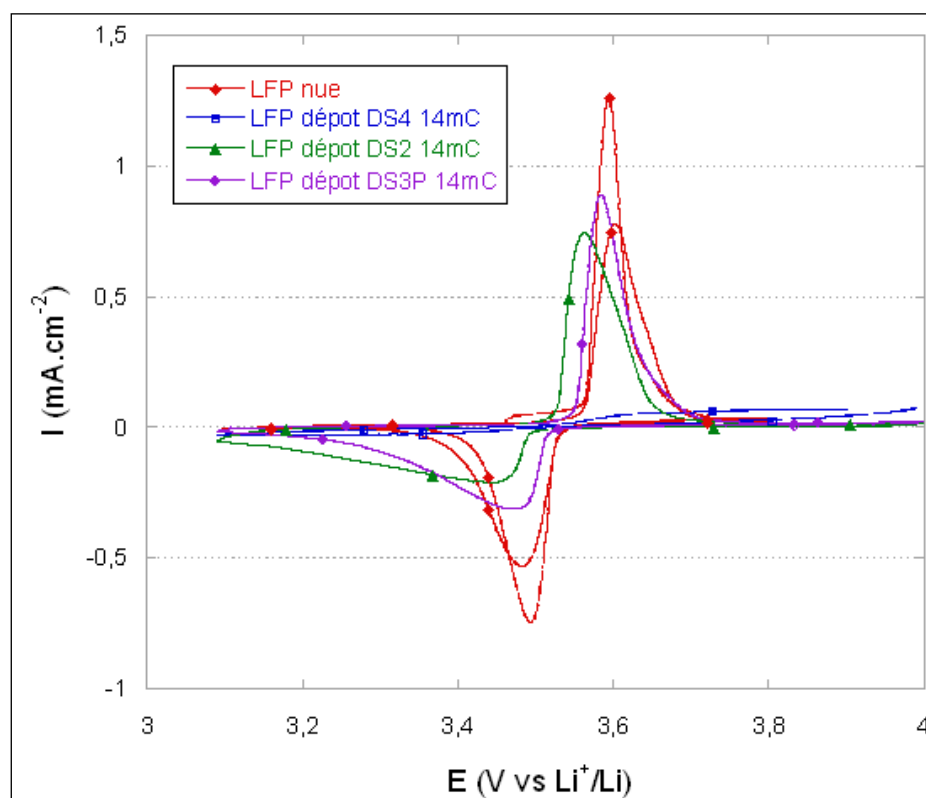


Figure 117 : Voltammétrie cyclique des électrodes de LiFePO_4 modifiée par réduction du DS2, DS3P et DS4 et non modifiée dans LiNO_3 (5M) à $0,01 \text{ mV.s}^{-1}$.

Si l'on compare les réponses électrochimiques obtenues pour ces deux électrodes modifiées, à ce qui a été obtenu pour l'électrode modifiée par le DS4 pour une même quantité de coulombs, la cinétique de la réaction électrochimique d'insertion/désinsertion du cation Li^+ est beaucoup plus rapide pour les électrodes modifiées avec le DS3P et le DS2.

Nous avons émis l'hypothèse, lors de notre étude sur carbone vitreux, que du fait du greffage des molécules di-fonctionnelles par leur deux extrémités sur l'électrode, les fonctions éthers pouvaient se positionner parallèlement à la surface de l'électrode (voir Figure 103). Cette configuration pourrait ainsi créer des zones riches en fonction éther favorables à la conduction du cation Li^+ . Alors que pour les sels de diazonium mono-fonctionnel, le film greffé aura une configuration sous forme de « peigne » avec une alternance de fonction éther et cycle aromatique sans doute moins favorable à la conduction des ions lithium dans le cas de dépôts relativement épais.

Ces mesures devront bien sûr être complétées afin de pouvoir conclure sur l'intérêt qui semble se dégager d'utiliser des sels de diazonium di-fonctionnels avec des fonctions éther.

V Conclusion

Afin de déplacer le potentiel de réduction de l'eau vers les potentiels cathodiques, sans compromettre la cinétique d'insertion/désinsertion du lithium dans le matériau hôte, la modification chimique de la surface d'électrodes par réduction de sel de diazonium a été étudiée.

Quels que soient les sels de diazonium utilisés, les films créés à la surface d'une électrode de carbone vitreux induisent un ralentissement de la cinétique de la réaction électrochimique du couple $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ en modifiant le transfert d'électrons et pour des films épais et/ou compacts, le transport de matière. Nos résultats montrent clairement que la présence d'un film issu de la réduction d'un sel de diazonium permet de diminuer notablement, dans certains cas, le potentiel de réduction de l'eau.

Les sels de diazoniums mono-fonctionnels se grefferaient en formant une structure de type « peigne » c'est-à-dire perpendiculairement à la surface de l'électrode. Ainsi un recouvrement de la surface par une monocouche serait obtenu pour une dizaine de μC échangée. Du fait de la structuration du film, le substituant du cycle aromatique a un effet sur l'épaisseur du film et peu sur la quantité de coulombs associée à la formation d'une monocouche. Ainsi, le ralentissement plus important du transfert de charge associé au système $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ en présence des films FDS4 comparativement aux films FDC1, pour une même quantité de coulombs, est sans doute dû à l'épaisseur plus élevée du film. Pour des films épais (150 μC) la présence du film FDC1 induit un décalage vers les potentiels cathodiques, du potentiel de réduction de l'eau nettement supérieur à ce qui est obtenu avec le FDS4, ceci pourrait être expliqué par le caractère peu polaire du film FDC1, comparativement au FDS4, qui permettrait de ralentir notablement la diffusion de l'eau.

Dans le cas des sels de diazonium di-fonctionnels, la surface de l'électrode semble être recouverte par les cycles aromatiques mais également par ses substituants se plaçant parallèlement à la surface de l'électrode. Cette structuration induit un recouvrement plus efficace de la surface (moins de coulombs échangés pour un recouvrement effectif de la surface). La nature du substituant va ainsi avoir un impact fort sur le nombre de coulombs nécessaire pour former une monocouche et sur les propriétés fonctionnelles du film. Une structure contrainte, encombrée et peu polaire (comme celle du DS3P avec des motifs oxypropylènes) est moins favorable pour la cinétique de transfert du système $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ et

pour le transport de matière du système $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ et de l'eau qu'une structure polaire comprenant des motifs oxyéthylènes.

Dans une deuxième partie, nous avons étudié l'impact de ces films sur l'insertion et la désinsertion des ions lithium en milieux aqueux dans LiFePO_4 et sur le potentiel de réduction de l'eau sur une électrode de LiFePO_4 . La surface effective pour la réduction des sels de diazonium est nettement inférieure à la surface spécifique de l'électrode, de ce fait la formation du film issu de la réduction des sels de diazonium ne se fait pas de manière homogène dans toute l'épaisseur de l'électrode. Nos premières études montrent qu'un décalage du potentiel de réduction de l'eau peut être obtenu sans compromettre la cinétique d'insertion/désinsertion de Li^+ . Certaines conditions doivent cependant être respectées, la quantité de coulombs associée à la formation du film doit être faible, et le film formé doit présenter des unités solvatantes vis-à-vis du cation Li^+ .

Bibliographie

1. Pinson, J. and F. Podvorica, *Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts*. Chemical Society Reviews, 2005. **34**(5): p. 429-439.
2. Chaussé, A., M.M. Chehimi, N. Karsi, J. Pinson, F. Podvorica, and C. Vautrin-UI, *The Electrochemical Reduction of Diazonium Salts on Iron Electrodes. The Formation of Covalently Bonded Organic Layers and Their Effect on Corrosion*. Chemistry of Materials, 2001. **14**(1): p. 392-400.
3. Liu, G., T. Böcking, and J.J. Gooding, *Diazonium salts: Stable monolayers on gold electrodes for sensing applications*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2007. **600**(2): p. 335-344.
4. Downard, A.J., *Electrochemically Assisted Covalent Modification of Carbon Electrodes*. Electroanalysis, 2000. **12**(14): p. 1085-1096.
5. Corgier, B.P., C.A. Marquette, and L.c.J. Blum, *Diazonium-Protein Adducts for Graphite Electrode Microarrays Modification: Direct and Addressed Electrochemical Immobilization*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(51): p. 18328-18332.
6. Fave, C., Y. Leroux, G. Tripp, H. Randriamahazaka, V. Noel, and J.-C. Lacroix, *Tunable Electrochemical Switches Based on Ultrathin Organic Films*. Journal of the American Chemical Society, 2007. **129**(7): p. 1890-1891.
7. Brooksby, P.A. and A.J. Downard, *Electrochemical and atomic force microscopy study of carbon surface modification via diazonium reduction in aqueous and acetonitrile solutions*. Langmuir, 2004. **20**(12): p. 5038-5045.
8. Tanguy, F., J. Gaubicher, A.C. Gaillot, D. Guyomard, and J. Pinson, *Lowering interfacial chemical reactivity of oxide materials for lithium batteries. A molecular grafting approach*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(27): p. 4771-4777.
9. Combellas, C., F.d.r. Kanoufi, J. Pinson, and F.I. Podvorica, *Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy Characterization of the Covalent Bonding between a Carbon Surface and Aryl Groups*. Langmuir, 2004. **21**(1): p. 280-286.
10. Pavlishchuk, V.V. and A.W. Addison, *Conversion constants for redox potentials measured versus different reference electrodes in acetonitrile solutions at 25°C*. Inorganica Chimica Acta, 2000. **298**(1): p. 97-102.
11. Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd ed. 2001: John Wiley and Sons (WIE). 856.
12. Chen, P. and R.L. McCreery, *Control of Electron Transfer Kinetics at Glassy Carbon Electrodes by Specific Surface Modification*. Analytical Chemistry, 1996. **68**(22): p. 3958-3965.
13. Fricke, H., XXXIII. *The theory of electrolytic polarization*. Philosophical Magazine Series 7, 1932. **14**(90): p. 310-318.
14. Sapoval, B., *Linear and non-linear behavior of fractal and irregular electrodes*. Solid State Ionics, 1995. **75**: p. 269-273.
15. Kerner, Z. and T. Pajkossy, *Impedance of rough capacitive electrodes: the role of surface disorder*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1998. **448**(1): p. 139-142.

16. Hitz, C. and A. Lasia, *Experimental study and modeling of impedance of the her on porous Ni electrodes*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001. **500**(1-2): p. 213-222.
17. Levie, D., *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering*. Vol. VI. 1967, New York: Wiley.
18. Schiller, C.A. and W. Strunz, *The evaluation of experimental dielectric data of barrier coatings by means of different models*. Electrochimica Acta, 2001. **46**(24-25): p. 3619-3625.
19. Wang, G., L. Yang, Q. Qu, B. Wang, Y. Wu, and R. Holze, *An aqueous rechargeable lithium battery based on doping and intercalation mechanisms*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2010. **14**(5): p. 865-869.
20. Liu, Y.-C. and R.L. McCreery, *Reactions of Organic Monolayers on Carbon Surfaces Observed with Unenhanced Raman Spectroscopy*. Journal of the American Chemical Society, 1995. **117**(45): p. 11254-11259.
21. Yang, H.-H. and R.L. McCreery, *Effects of Surface Monolayers on the Electron-Transfer Kinetics and Adsorption of Methyl Viologen and Phenothiazine Derivatives on Glassy Carbon Electrodes*. Analytical Chemistry, 1999. **71**(18): p. 4081-4087.
22. Allongue, P., M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, and J.-M. Savéant, *Covalent Modification of Carbon Surfaces by Aryl Radicals Generated from the Electrochemical Reduction of Diazonium Salts*. Journal of the American Chemical Society, 1997. **119**(1): p. 201-207.
23. J-P. Diard, B. Le Gorrec, and C. Montella, *Cintique électrochimique*. Methodes. 1996: Hermann. 373.
24. Kariuki, J.K. and M.T. McDermott, *Formation of Multilayers on Glassy Carbon Electrodes via the Reduction of Diazonium Salts*. Langmuir, 2001. **17**(19): p. 5947-5951.
25. Xu, K. and A. von Cresce, *Interfacing electrolytes with electrodes in Li ion batteries*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(27): p. 9849-9864.
26. Shaju, K.M., G.V. Subba Rao, and B.V.R. Chowdari, *Li ion kinetic studies on spinel cathodes, $\text{Li}(\text{M}1/6\text{Mn}11/6)\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{CoAl}$) by GITT and EIS*. Journal of Materials Chemistry, 2003. **13**(1): p. 106-113.
27. Burba, C.M. and R. Frech, *Vibrational spectroscopic investigation of structurally-related LiFePO_4 , NaFePO_4 , and FePO_4 compounds*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2006. **65**(1): p. 44-50.
28. Chen, H.-W., C.-Y. Chiu, H.-D. Wu, I.W. Shen, and F.-C. Chang, *Solid-state electrolyte nanocomposites based on poly(ethylene oxide), poly(oxypropylene) diamine, mineral clay and lithium perchlorate*. Polymer, 2002. **43**(18): p. 5011-5016.
29. Wei, K.-L., F.-Y. Hung, and J.-J. Lin, *Synthesis and interfacial behaviors of amphiphilic poly(oxypropylene) amidoacids*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2006. **44**(1): p. 646-652.

Chapitre 4 : Techniques expérimentales

I	CHIMIE ORGANIQUE.	210
I. 1.	Synthèse d'un sel de diazonium.	210
I. 1. 1.	Greffage des groupements aromatiques.	211
I. 1. 2.	Réduction du groupement nitro en groupement amino.	212
I. 1. 3.	Diazotation.	213
I. 2.	Chromatographie en phase liquide sur colonne.	214
I. 2. 1.	Principe ^[4]	214
II	TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES.	216
II. 1.	La voltammétrie cyclique.	216
II. 1. 1.	Principe.	216
II. 1. 2.	Détermination d'une fenêtre de stabilité électrochimique.	217
II. 1. 3.	Détermination du comportement électrochimique d'un matériau d'insertion.	218
II. 2.	Utilisation d'une électrode tournante.	219
II. 3.	Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).	219
II. 3. 1.	Principe ^[5]	219
II. 3. 2.	Mesure de conductivité d'un électrolyte.	220
II. 3. 3.	Caractérisation d'un film par spectroscopie d'impédance.	221
II. 4.	Cyclage sur banc.	222
II. 4. 1.	Principe.	222
II. 4. 2.	Mode opératoire.	222
III	CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES.	225
III. 1.	Spectroscopie Infrarouge par Réflexion Totale Atténuée (IR-ATR).	225
III. 2.	Microscopie électronique à balayage (MEB).	226
IV	PREPARATION DES ELECTRODES	227
IV. 1.	Formulation.	227
IV. 2.	L'enduction.	228

I Chimie Organique.

I. 1. Synthèse d'un sel de diazonium.

Durant les trois années de thèse, différents sels de diazonium répertoriés dans le chapitre 3 ont été utilisés. Nous avons défini des structures particulières afin d'obtenir des dépôts sur les électrodes mises au point dans le chapitre 2, ces dépôts devant présenter les bonnes propriétés de protection vis-à-vis de la réduction de l'eau sans limiter la réaction d'insertion/désinsertion des ions lithium. Les sels de diazonium non disponibles commercialement ont par conséquent dû être synthétisés (Figure 118). Il convient de noter que quel que soit le sel de diazonium final, la voie de synthèse reste la même, seul changera l'alcool de départ.

La synthèse d'un sel de diazonium comporte trois étapes :

- greffage d'un groupement aromatique (nitrobenzène) sur une fonction alcool.
- réduction des fonctions nitro (NO_2) en fonction amine (NH_2).
- diazotation de la fonction amine pour obtenir le sel de diazonium final.

Pour ces trois étapes, le protocole opératoire s'est inspiré de publications sur le sujet.

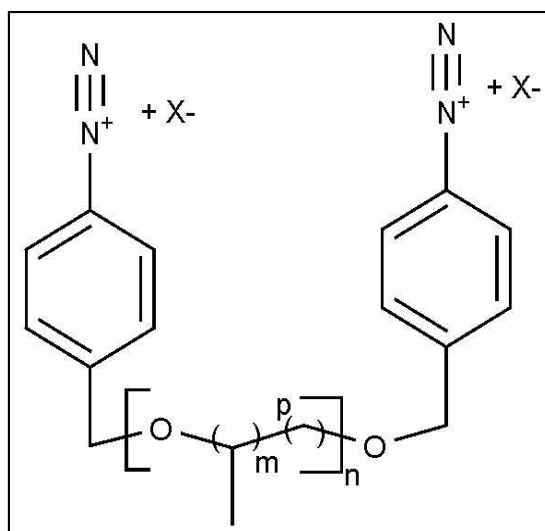


Figure 118 : structure des sels de diazonium synthétisés

avec p entre 1 et 2, m entre 0 et 1 et n compris entre 2 et 3.

I. 1. 1. Greffage des groupements aromatiques.

Cette première étape permet d'ajouter le groupement benzylique du p-bromométhyle-nitrobenzène à une extrémité voire aux deux extrémités d'un polyéther mono ou dihydroxylé. Un chaînon à fonctions éthers ayant un ou deux groupements nitrobenzyle est ainsi obtenu. En choisissant différents polyéthers, il est facile de faire varier la longueur du chaînon polyéther et sa nature (groupement oxyde d'éthylène, oxyde de propylène). Pour cette première étape, le protocole opératoire s'est inspiré du protocole décrit dans la publication de Fusake, *et al.* ^[1].

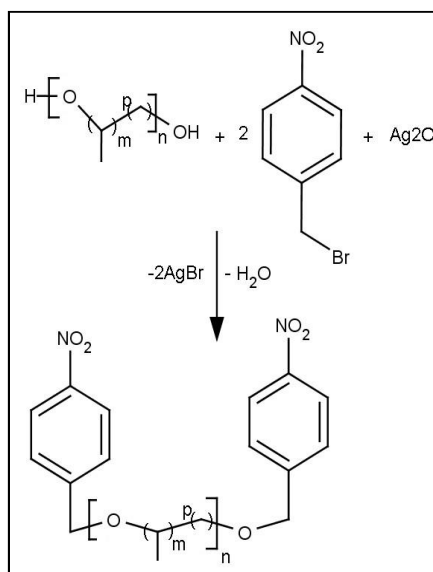


Figure 119 : Schéma réactionnel de la première étape.

Tous les produits sont séchés soit sur tamis moléculaire pour les polyéthers, soit en température (50°C) sous vide pour l'oxyde d'argent (Ag_2O) et le p-bromométhyle-nitrobenzène ($\text{Br-CH}_2\text{-phenyl-NO}_2$).

Dans un ballon monocol, sont mélangés en proportions stœchiométriques le $\text{Br-CH}_2\text{-phenyl-NO}_2$ et la ou les fonctions hydroxyle du polyéther dans du dichlorométhane (CH_2Cl_2) sec fraîchement distillé sur hydrure de calcium. L'oxyde d'argent Ag_2O est ajouté en excès. Le ballon est maintenu sous argon pendant toute la réaction qui est menée pendant 48 heures à reflux dans le CH_2Cl_2 . Pour piéger l'eau qui se forme pendant la réaction, du tamis moléculaire sec (séché sous vide à 300°C) est ajouté au milieu réactionnel.

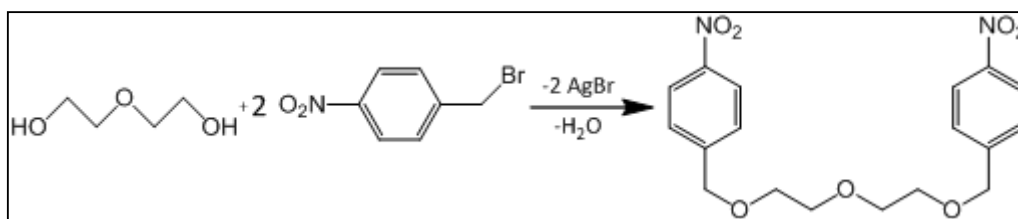


Figure 120 : Schéma réaction de greffage des groupements aromatiques.

Le produit est récupéré, Ag_2O et AgBr sont éliminés par filtration ou centrifugation dans le dichlorométhane, le produit étant lui soluble dans le dichlorométhane.

Le produit brut comportant des impuretés, une étape de purification est nécessaire. Une purification sur colonne de silice est donc réalisée, avec pour éluant un mélange dichlorométhane + méthanol. Suivant le glycol de départ, les proportions en CH_2Cl_2 et en méthanol ont été adaptées. Le produit final est appelé composé 1.

Voici un exemple de proportions :

10,39 g de $\text{Br-CH}_2\text{-phényl-NO}_2$ (soit 0,0481 mol) et 3,61 g de triéthylène glycol (soit 0,024 mol) sont mélangés dans 170 mL de CH_2Cl_2 fraîchement distillé, puis 22,2 g de Ag_2O (0,096 mol) sont ajoutés.

Au final, 7,5 g de bis(4-nitrobenzyl-1-méthyl) trioxyéthylène, produit final pur et sec, sont obtenus conduisant à un rendement de 74 %.

I. 1. 2. Réduction du groupement nitro en groupement amino.

La seconde étape consiste à réduire le groupement nitro présent sur le ou les cycles aromatiques du polyéther obtenu en groupement amino. Cette étape a été réalisée par réduction en utilisant l'hydrazine, catalysée par du palladium carboné, noté Pd-C en s'inspirant de la publication de Iqbal, *et al.*^[2]

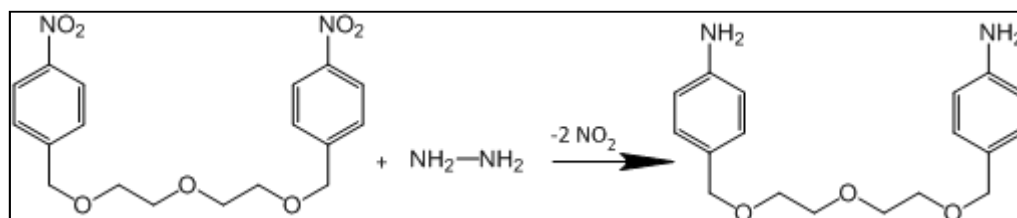


Figure 121 : Schéma de la réaction de réduction des groupements NO_2 .

L'éthanol utilisé comme solvant est fraîchement distillé pour éviter la présence de traces d'eau. Dans un ballon, notre produit 1 est mélangé à de l'hydrazine monohydrate,

de l'éthanol et du palladium carboné (Pd-C) à 10%. Ce mélange est mis à reflux pendant 24 heures sous agitation. Puis le Pd-C est éliminé par filtration. Le Pd-C est soigneusement rincé avec de l'éthanol afin de récupérer tout le produit. Le filtrat quant à lui est concentré à l'évaporateur rotatif afin de réduire son volume à quelques dizaines de millilitres. Il faut faire attention car il peut rester de l'hydrazine n'ayant pas réagi, il faut donc veiller à ne pas trop concentrer la solution.

Le filtrat, une fois concentré, est purifié dans une ampoule à décanter par un mélange de dichlorométhane et d'eau afin de retirer toute trace d'hydrazine. Le produit purifié est séché. Le produit obtenu, de couleur jaune pale, est stocké sous vide. Le rendement de cette étape est d'environ 70%.

Voici un exemple de proportions :

2,1 g de bis(4-nitrobenzyl-1-méthyl) trioxyéthylène (soit 0,005 mol) et 10 mL d'hydrazine monohydrate (soit 0,206 mol) en présence de 0,05 g de Palladium Carboné à 10% dans 80 mL d'éthanol fraîchement distillé. Nous obtenons environ 1,1g de bis(4-aminophényl-1-méthyl) trioxyéthylène.

I. 1. 3. Diazotation.

La dernière étape consiste en une réaction de diazotation, qui permet de transformer les groupements amino en groupements diazonium. La réaction de diazotation a été réalisée par addition d'acide tétrafluoroborique et d'isoamyle nitrite au polyéther aminé obtenu précédemment en s'inspirant de la publication de Sanders, *et al.* ^[3]. On obtient alors un sel de bis[aryle diazonium] de formule générale donnée dans la Figure 118, dans laquelle X⁻ représente le contre-ion tétrafluoroborate BF₄⁻.

Dans un erlenmeyer, le produit 2 est solubilisé dans de l'éthanol distillé puis l'acide tétrafluoroborique est ajouté. Un précipité est obtenu au bout de quelques minutes. Le mélange est amené à 0°C à l'aide d'un bain de glace.

Puis de l'isoamyl nitrite est ajouté goutte à goutte et sous agitation magnétique. L'ensemble est maintenu à 0°C et sous agitation pendant 2 heures environ. Une huile se forme au fond du récipient. De l'éther est alors ajouté afin de faire précipiter le produit. Puis l'ensemble est mis au réfrigérateur pendant une nuit afin de compléter la précipitation du sel de diazonium nommé composé 3. Le rendement de cette étape est proche de 80%.

Voici un exemple de proportions :

3,0 g de bis(4-aminophényl-1-méthyl) trioxyéthylène (soit 0,008 mol) et 6,5 mL d'hydrazine monohydrate (soit 0,051 mol) sont mélangés dans 350 mL d'éthanol fraîchement distillé. 6,7 mL d'isoamyl nitrite est ajoutée (soit 0,051mol). Le sel de bis-benzènediazonium,4,4'-[triglyme] tétrafluoroborate est obtenu. (Figure 122).

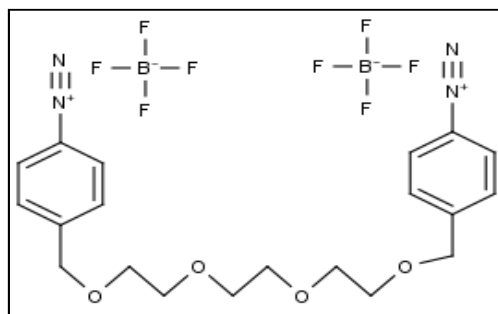


Figure 122 : sel de diazonium bis-benzènediazonium,4,4'-[triglyme] tétrafluoroborate.

I. 2. Chromatographie en phase liquide sur colonne.

I. 2. 1. Principe ^[4].

Comme pour toutes les techniques de chromatographie, la séparation en phase liquide sur colonne repose sur la différence d'affinité d'une espèce pour deux phases non miscibles, c'est ce que l'on nomme la différence de distribution des espèces entre deux phases. L'une de ces phases est dite stationnaire car elle est fixe dans la colonne. C'est souvent de la silice vierge ou greffée ou bien un polymère moléculaire ou échangeur d'ions. L'autre phase, qualifiée de mobile est constituée d'un solvant pur ou d'un mélange de solvant qui va traverser la colonne de haut en bas.

Lorsqu'un produit à purifier est placé en haut de la colonne, deux effets antagonistes vont conditionner le temps de rétention (le temps mis par le produit pour traverser la colonne) :

- un effet d'entraînement dû à la phase mobile dans laquelle le produit est soluble ;
- un effet de rétention, dû à la phase stationnaire.

Chaque composé présent dans le produit à purifier va avoir une affinité différente que ce soit pour la phase mobile ou pour la phase stationnaire. Ainsi certaines molécules ayant une forte affinité pour la phase mobile vont sortir très rapidement de la colonne, alors qu'à l'inverse les molécules ayant une forte affinité pour la phase stationnaire vont avoir

tendance à rester dans la colonne. C'est en jouant sur cette différence de distribution que les composés présents dans un produit vont être séparés.

II Techniques électrochimiques.

II. 1. La voltammétrie cyclique.

II. 1. 1. Principe.

La voltampérométrie cyclique ou voltammétrie cyclique est une méthode électrochimique pouvant servir à la fois comme méthode de caractérisation des mécanismes réactionnels ou comme technique analytique.

La voltammétrie cyclique consiste à effectuer un balayage en potentiel sur une cellule électrochimique, dans une plage de potentiel définie et à une vitesse de balayage constante, et à mesurer en réponse le courant produit. La réponse en courant est enregistrée et représentée en fonction du potentiel (Figure 123). Dans un système à trois électrodes, une tension est appliquée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et la réponse en courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre électrode. Dans notre cas, l'appareil utilisé est un potentiostat-galvanostat Biologic SP-150.

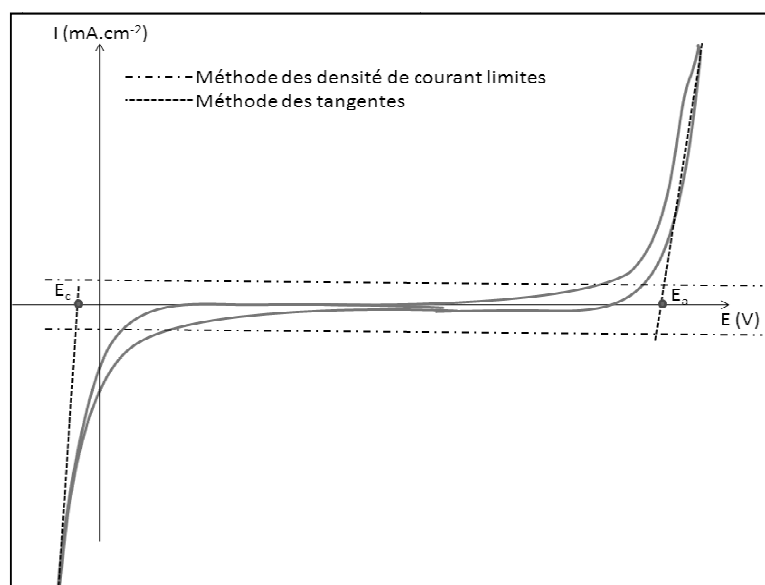


Figure 123 : Allure d'un voltampérogramme pour la mesure d'une fenêtre de stabilité.

La technique consiste donc à faire varier linéairement le potentiel d'électrode entre deux limites. Pour un balayage aller : $E = E_i + vt$, et pour un balayage retour $E = E_f - vt$, avec E_i potentiel initial, E_f le potentiel final et v la vitesse de balayage.

II. 1. 2. Détermination d'une fenêtre de stabilité électrochimique.

La détermination de la fenêtre de stabilité électrochimique (ou domaine d'électro-inactivité) peut se déterminer de deux façons.

La première méthode consiste à tracer la tangente aux murs d'oxydation et de réduction. L'intersection de ces droites avec l'axe des abscisses donne la valeur des potentiels limites E_a (en oxydation) et E_c (en réduction). Cette méthode s'appelle la méthode des « tangentes ».

La seconde méthode, nommée méthode des densités de courant limites, consiste à fixer une valeur limite pour la densité de courant comprise entre $20 \mu\text{A.cm}^{-2}$ et $100 \mu\text{A.cm}^{-2}$. C'est cette méthode qui a été utilisée dans notre étude et la limite en densité de courant a été fixée à $20 \mu\text{A.cm}^{-2}$ afin d'être plus proche des conditions d'utilisation d'un accumulateur, pour lesquels ce courant limite pourrait s'apparenter à un courant d'autodécharge, dont la valeur doit être la plus réduite possible, et à rapporter aux capacités surfaciques des électrodes qui sont typiquement comprises entre quelques mAh.cm^{-2} pour les accumulateurs Li-Ion organiques et quelques dizaines de mAh.cm^{-2} pour les accumulateurs aqueux.

Cette méthode nous a permis de déterminer le comportement électrochimique des collecteurs de courant à différents pH. Pour cela, une électrode de travail a été découpée dans chaque collecteur à l'aide d'un emporte pièce carré de dimensions $2,2 \text{ cm} \times 2,2 \text{ cm}$. Une patte est laissée afin de pouvoir raccorder l'électrode via une pince aux fils du potentiostat. Afin de déterminer précisément la surface de l'électrode, un « joint d'étanchéité », réalisé grâce à un plastique thermo rétractable, a été placé sur la patte (Figure 124a))

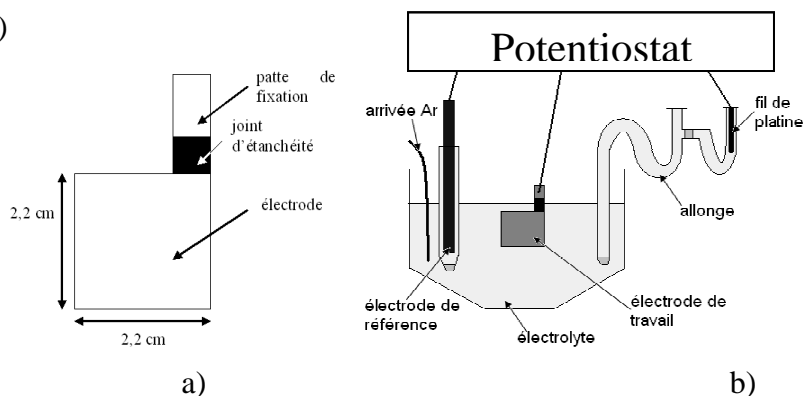


Figure 124 : Schéma du dispositif de mesure de la fenêtre de stabilité électrochimique d'un collecteur de courant.

Un montage trois électrodes est réalisé dans une cellule électrochimique (Figure 124 b)). Pour éliminer le courant de réduction de l'oxygène dissous dans l'électrolyte, les solutions ont été désoxygénées par barbotage d'argon dans l'électrolyte pendant 30 minutes environ. La vitesse de balayage utilisée est de 20 mV.s^{-1} pour toutes les expériences réalisées.

II. 1. 3. Détermination du comportement électrochimique d'un matériau d'insertion.

Dans le cas de l'étude d'un matériau d'insertion, la courbe $i = f(E)$ est caractéristique de l'insertion/désinsertion des cations lithium. Cette courbe permet de connaître les potentiels d'oxydation et de réduction ainsi que l'intensité des courants de pics (i_{pc} et i_{pa}) et donne des informations sur la cinétique des processus électrochimiques. Dans le cas des matériaux d'insertion, les voltampérogrammes n'ont pas la même allure selon la nature du matériau d'insertion.

Les transitions de phase du premier ordre se traduisent par des pics. Si la réaction est réversible, la différence de potentiel entre les pics en réduction et en oxydation permet de remonter à la résistance de polarisation du système électrochimique. Pour des matériaux présentant des transitions de phases du second ordre, une seule phase en présence, le potentiel varie tout au long de cette transformation, et un pic large est observé sur le voltampérogramme.

L'allure du voltampérogramme obtenu est schématisée sur la Figure 125. De plus, à partir de l'aire des pics, il est possible de calculer les quantités de charge insérée et désinsérée pour l'électrode testée.

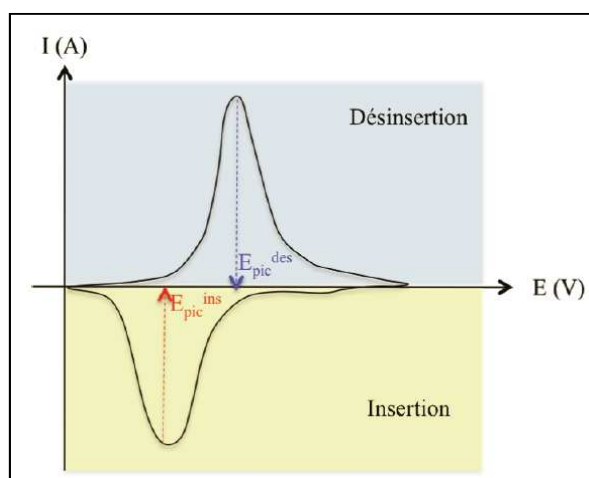


Figure 125 : Allure du voltampérogramme d'un matériau d'insertion.

Les expériences ont été réalisées sur un potentiostat-galvanostat Biologic SP-150. Et les conditions expérimentales ont été adaptées pour chaque expérience.

II. 2. Utilisation d'une électrode tournante.

L'utilisation d'une électrode à disque tournant permet d'obtenir des données quantitatives en régime stationnaire.

Le mouvement hydrodynamique de l'électrode permet de contrôler l'épaisseur de la couche de diffusion δ en fonction de la vitesse angulaire ω de l'électrode. Lorsque la réaction devient limitée par le transport de matière, le courant atteint une valeur limite associée au coefficient de diffusion.

En pratique, on enregistre les courbes courant-tension à différentes vitesses de rotation de l'électrode, afin de tracer par la suite le courant limite de diffusion en fonction de l'inverse de la racine carrée de la vitesse de rotation. Cette relation permet de calculer le coefficient de diffusion du réactif si on connaît sa concentration.

II. 3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

II. 3. 1. Principe ^[5].

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode à petits signaux. Elle permet de caractériser les réactions électrochimiques en dissociant les effets dus au transfert de charge de ceux liés aux phénomènes de transport de matière. Cette technique permet, également de caractériser un électrolyte en mesurant sa résistance. Cette mesure de résistance de l'électrolyte donne accès à la conductivité de l'électrolyte.

Dans cette thèse, ces deux applications de la SIE sont exploitées pour caractériser et comprendre les phénomènes mis en jeu.

La SIE est une généralisation de la mesure de résistance électrique par la loi d'Ohm appliquée aux tensions alternatives. L'équation de la loi d'Ohm donne :

$$E(\omega) = Z(\omega) \times I(\omega)$$

avec E une tension sinusoïdale de pulsation ω ($\omega = 2\pi f$), I le courant et Z l'impédance du système.

Pour réaliser cette mesure, une tension sinusoïdale avec variation de fréquence f est utilisée. Cette tension oscille autour de la tension d'équilibre du système avec une faible amplitude pour rester dans un domaine de linéarité de la réponse. La réponse en courant

est aussi une fonction sinusoïdale, de même fréquence mais qui peut être déphasée par rapport à la tension. Cette mesure du courant donne accès à l'impédance du système.

La sollicitation en tension et la réponse en courant peuvent s'écrire de la façon suivante :

$$E(\omega) = E_0 e^{-i\omega t}$$

$$I(\omega) = I_0 e^{-i(\omega t + \varphi)}$$

où φ est le déphasage entre les deux signaux, E_0 et I_0 les amplitudes des signaux en tension et courant et i le nombre imaginaire. L'impédance Z qui est généralement décomposée en partie réelle $\text{Re}(Z)$, notée Z' , et partie imaginaire $\text{Im}(Z)$, notée Z'' , a pour expression :

$$Z(\omega) = \frac{E_0}{I_0} e^{-i\varphi} = Z' + iZ''$$

II. 3. 2. Mesure de conductivité d'un électrolyte.

Les mesures de conductivité des électrolytes ont été réalisées dans une cellule de conductivité Radiometer à deux électrodes en platine dans une enceinte thermostatée. Le circuit électrique équivalent est un circuit RC en série. La résistance correspond à la résistance de l'électrolyte, le condensateur correspond à la réponse d'une électrode bloquante.

La représentation de Nyquist de l'impédance donne une droite verticale qui à haute fréquence tend vers le point $Z_{\text{Re}} = R_s$. Le rapport e/S , appelé constante de cellule, permet de remonter à la conductivité de l'électrolyte suivant la relation :

$$\sigma_s = \frac{1}{R_s} \times \frac{e}{S}$$

où e est la distance entre les électrodes (en cm), S est la surface des électrodes (en cm²) et σ_s la conductivité de la solution (en S.cm⁻¹).

Pour chacune des cellules de conductivité utilisées, les constantes de cellule ont été mesurées au préalable. Pour déterminer cette constante, intrinsèque à la cellule, la résistance d'une solution étalon de KCl à 0,1M à 20°C, de conductivité connue, a été mesurée.

Les résistances mesurées étant assez faibles, la résistance des fils utilisés a aussi été mesurée afin de pouvoir la soustraire aux résistances totales mesurées.

Les mesures de conductivité ont été réalisées dans la plage de température -20°C – $+70^{\circ}\text{C}$ en suivant le programme présenté sur la Figure 126.

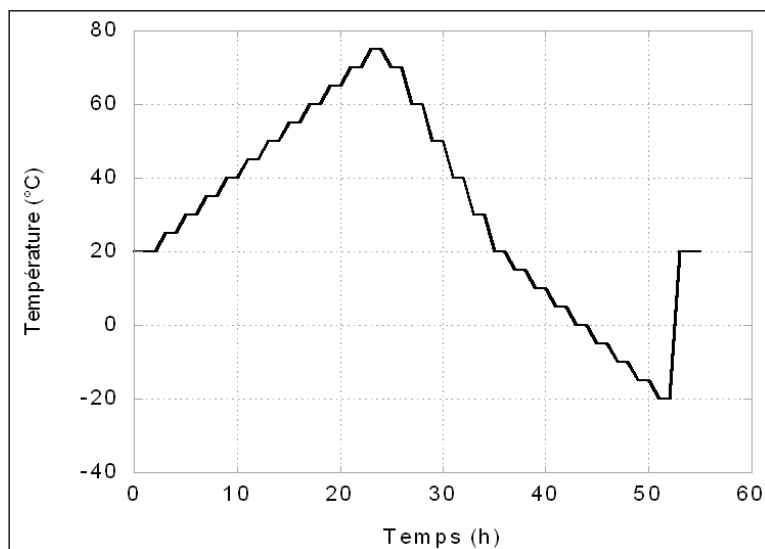


Figure 126 : Programme en température de l'enceinte thermostatée.

Toutes les mesures de résistance des solutions ont été effectuées après avoir stabilisé la température pendant 1h30.

Les mesures ont été effectuées sur un impédancemètre Hewlett Packard 4192A, couplé à un ordinateur pour l'acquisition et le traitement des données, dans la gamme de fréquence 5 Hz-13 MHz, l'amplitude du signal sinusoïdal est fixée à $\pm 10\text{mV}$.

II. 3. 3. Caractérisation d'un film par spectroscopie d'impédance.

La SIE est toute indiquée pour évaluer les changements d'ordre cinétique des réactions électrochimiques ^[6]. De plus, dans le cas d'une électrodéposition, si le film ou la couche formée présente une résistance notable, un demi-cercle additionnel va apparaître à haut fréquence, entre la réponse de l'électrolyte, à très haute fréquence, et la réaction de transfert de charge à moyenne fréquence. L'étude des différents paramètres du circuit équivalent permet d'obtenir des informations sur le film formé ^[7].

Les mesures sont effectuées sur un potentiostat-galvanostat Biologic SP-150, couplé à un ordinateur pour le traitement des données.

II. 4. Cyclage sur banc.

II. 4. 1. Principe.

Les tests sur banc de cyclage consistent en des cycles de charge/décharge à courant constant, et l'évolution du potentiel est suivie en fonction du temps. Elle fait partie des techniques à grands signaux, le système est loin de l'équilibre thermodynamique. Le régime de charge/décharge, qui correspond au courant imposé, est défini par C/n. Ceci veut dire que le courant imposé permettra de charger ou décharger totalement la batterie de sa capacité théorique C en n heures.

Tous les tests ont été réalisés pour un courant imposé de C/10 sur un potentiostat-galvanostat multicanaux Arbin pilotés par un ordinateur.

II. 4. 2. Mode opératoire.

II. 4. 2. 1) Montage d'une pile bouton.

Une pile bouton est l'assemblage d'un système électrochimique constitué d'une électrode positive, d'une électrode négative et d'un séparateur imprégné d'électrolyte. Toutes les piles boutons ont été montées en boîte à gants en suivant le protocole décrit ci-après.

Des pastilles d'électrode de diamètre 14 mm sont découpées par pastillage puis comprimées ou non sous une presse à différentes pressions.

Ces pastilles sont pesées très précisément et leur épaisseur mesurée afin de connaître leur grammage (mg.cm^{-2}), capacité (mAh) et porosité. Elles sont ensuite séchées pendant deux jours sous vide à 80°C dans un four büchi afin d'éliminer l'eau résiduelle.

Une fois les constituants séchés, l'assemblage de la pile bouton est réalisé en boîte à gants. Toutes les piles bouton ont été empilées de la même manière (Figure 127, schéma inversé) en partant du fond du boîtier de la pile :

- une cale en acier inox. Une coupelle en acier inoxydable avec un joint polypropylène
- la pastille d'électrode à tester (électrode positive).
- un séparateur en celgard[®] 2400 de diamètre 16,5 mm imprégné d'électrolyte composé de EC : PC : DMC dans les proportions 1 : 1 : 3 massique et contenant 1M de LiPF_6 .

- une électrode en lithium métal de diamètre 16 mm (électrode négative).
- une cale en acier inoxydable.
- un ressort pour assurer un bon contact entre tous les éléments de la pile.
- un capot en acier inoxydable.

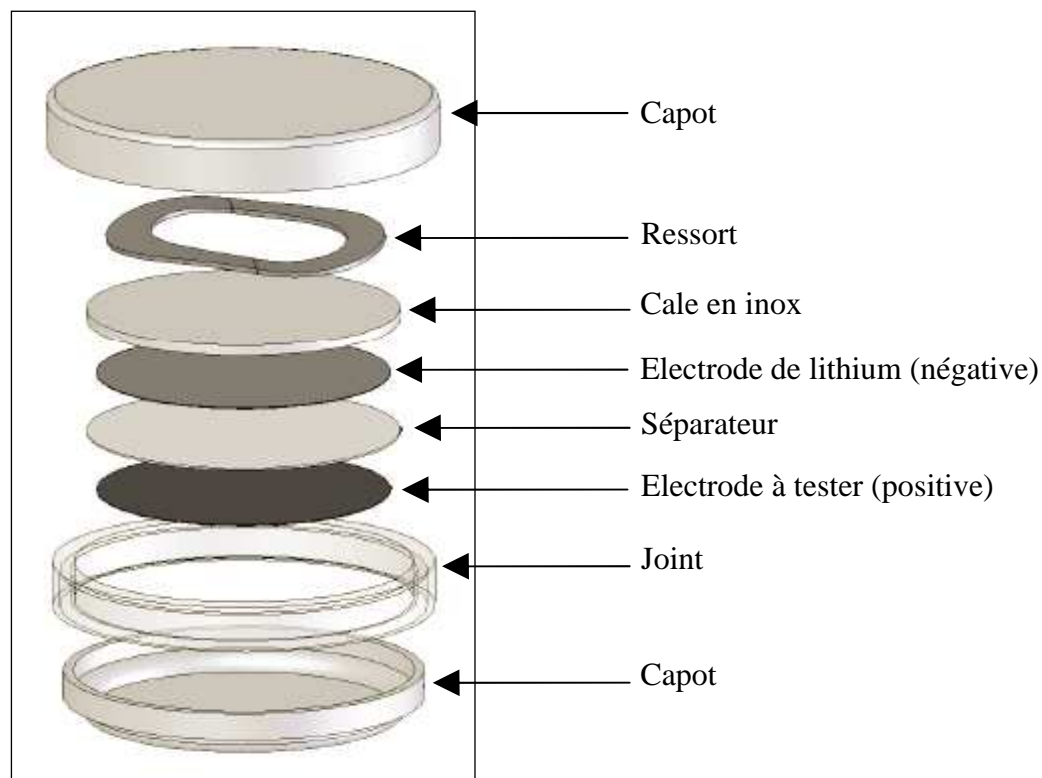


Figure 127 : Schéma d'assemblage d'une pile bouton.

Le boîtier est fermé à l'aide d'une sertisseuse en boîte à gants. La pile est sortie de la boîte à gants, nettoyée à l'éthanol pour retirer toutes traces éventuelles d'électrolyte puis testée sur un banc de cyclage.

II. 4. 2. 2) Cyclage sur banc.

La pile est montée sur un porte pile (Figure 128 a)) qui est ensuite branché sur le potentiostat-galvanostat multicanaux Arbin (Figure 128 b)).

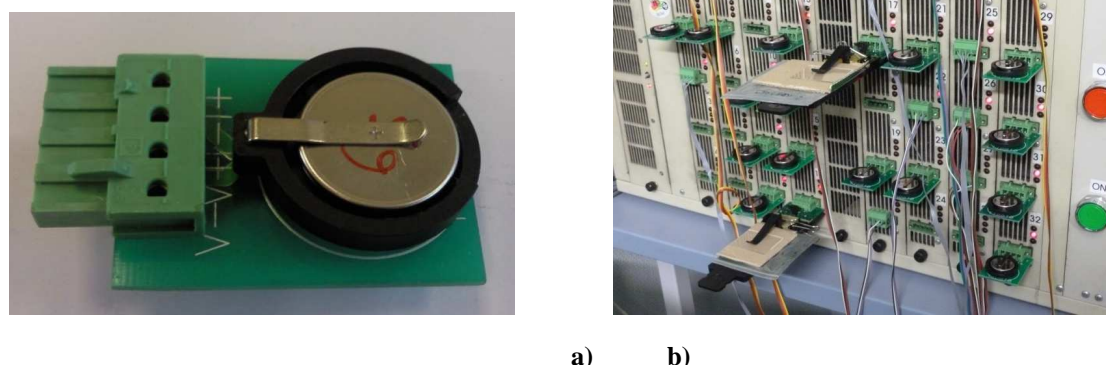


Figure 128 : Porte pile et banc Arbin multi-voies.

Les bornes en tension des piles pour les différents matériaux actifs testés sont les suivantes :

- pour une pile Li/LiFePO_4 : 3V à 4V.
- pour une pile $\text{Li/LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$: 1,5V à 3,5V.
- pour une pile $\text{Li/Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: 0,5V à 2,5V.

Le programme auquel est soumis les piles boutons sur le banc de cyclage est le même quelle que soit le type de pile. Le programme d'un cycle est détaillé dans le Tableau 38

Etape	Régime	Durée
repos		1 minute
mesure de la résistance interne		
charge	C/10	Typ. 10h
mesure de la résistance interne		
repos		5 minutes
décharge	C/10	Typ. 10h
mesure résistance interne		
repos		30 minutes

Tableau 38 : Programme de test sur le banc Arbin.

Les courbes obtenues représentent l'évolution de la tension et du courant en fonction du temps. La capacité pratique de la pile peut être déterminée pour chaque charge et décharge et être comparée à la valeur théorique.

III Caractérisations physico-chimiques.

III. 1. Spectroscopie Infrarouge par Réflexion Totale Atténuée (IR-ATR).

Tous nos échantillons étant sous forme de solide ou de film à la surface d'un autre, matériau la méthode de spectroscopie IR avec un montage de Réflexion Totale Atténuée (IR-ATR) est toute indiquée.

Une cellule d'analyse ATR est montée sur le spectromètre. Cette cellule contient un cristal (ZnSe 500-1800nm ou Ge 800-1800nm) qui est fortement réfracteur ce qui facilite la transmission d'une onde infrarouge. L'échantillon est mis directement en contact avec le cristal à l'aide d'une vis pointeau. L'onde infrarouge pénètre dans le cristal, se réfléchit au moins une fois à l'intérieur du cristal avant d'en sortir : c'est la réflexion interne totale. Ceci crée une onde évanescente à la surface du cristal. Cette onde pénètre dans l'échantillon sur une profondeur variable suivant le matériau et l'angle d'incidence. Un spectre d'absorption est ainsi obtenu (Figure 129).

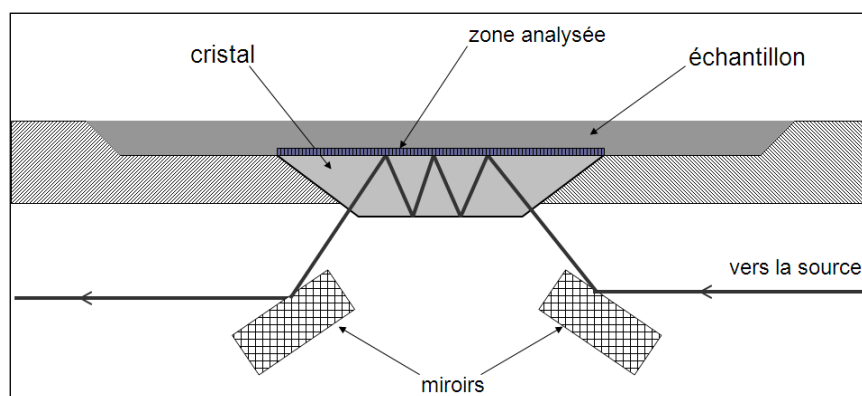


Figure 129: Schéma du dispositif d'acquisition pour l'IR-ATR.

Lors de chacun de nos tests, la cellule ATR est nettoyée avec de l'éthanol puis un blanc est fait avant toute mesure. L'échantillon est ensuite placé sur le cristal et est maintenu en place à l'aide d'une vis pointeau. L'acquisition se fait sur un spectromètre Perkin Elmer (Spectrum-One FT-IR Spectrometer), les longueurs d'onde du faisceau incident sont comprises entre 600 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} . Le spectre final est obtenu après 16 scans.

III. 2. Microscopie électronique à balayage (MEB).

Pour toutes les observations faites au microscope électronique à balayage, MEB, seuls les électrons secondaires ont été analysés. Tous les échantillons étaient des poudres et ont été préparés de la même façon. Les poudres à analyser ont été fixées sur un plot à l'aide d'un scotch carbone. Puis une métallisation à l'or a été effectuée afin de rendre l'échantillon conducteur et pouvoir avoir une image au MEB. Le MEB utilisé est un XL30 de chez Philips.

IV Préparation des électrodes

Pour obtenir une électrode, il faut enduire un mélange (appelé encre) contenant le matériau actif, un solvant, un liant et un mélange de conducteurs électroniques sur un collecteur de courant puis sécher la couche obtenue.

IV. 1. Formulation

L'encre est une solution, plus ou moins visqueuse, contenant le matériau actif (par exemple : LiFePO_4 ou $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) et un mélange d'autres constituants servant à la cohésion de l'électrode finie, à son accroche sur le collecteur et à établir un réseau conducteur électronique de bonne qualité afin que chaque particule de matériau actif puisse fonctionner. Quel que soit le solvant utilisé (de l'eau ou de la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP)) pour fabriquer cette encre, la composition générale reste la même, il faut :

- un matériau actif.
- un ou plusieurs conducteurs électroniques : Super P, fibres de carbone, ...
- un épaississant (optionnel).
- un liant.

Le plus souvent, un seul matériau sert à la fois d'épaississant et de liant. Les encres peuvent être fabriquées selon deux voies de préparation : aqueuse ou organique. La voie aqueuse utilise dans notre cas comme matériaux conducteurs électroniques du Super P et des fibres de carbone, comme liant et épaississant de la Carboxyméthylcellulose (CMC) et de l'Acrylonitrile-Butadiène-Rubber (NBR). Le solvant utilisé est de l'eau distillée.

La voie de formulation organique utilise comme matériaux conducteurs électroniques du Super P et des fibres de carbone, et comme liant du Polyfluorure de Vinylidène (PVdF). Le solvant utilisé est la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP).

A chaque matériau actif correspond une formulation spécifique et adaptée au collecteur de courant utilisé. La fabrication de l'encre consiste à mélanger le matériau actif avec le (ou les) conducteur(s) électronique(s) puis avec le (ou les) liant(s). Ensuite, l'encre doit être homogénéisée à l'aide d'un mélangeur (de type dispermat[®] dans notre cas) et d'un bain à ultra-sons. A ce stade, l'encre est prête à être enduite sur le collecteur de courant.

IV. 2. L'enduction

L'encre est déposée sur une feuille de collecteur de courant. A l'aide d'une racle d'ouverture contrôlée et d'un banc d'enduction, l'encre est étirée sur le collecteur de courant sur une épaisseur contrôlée par l'ouverture de la racle (Figure 130).

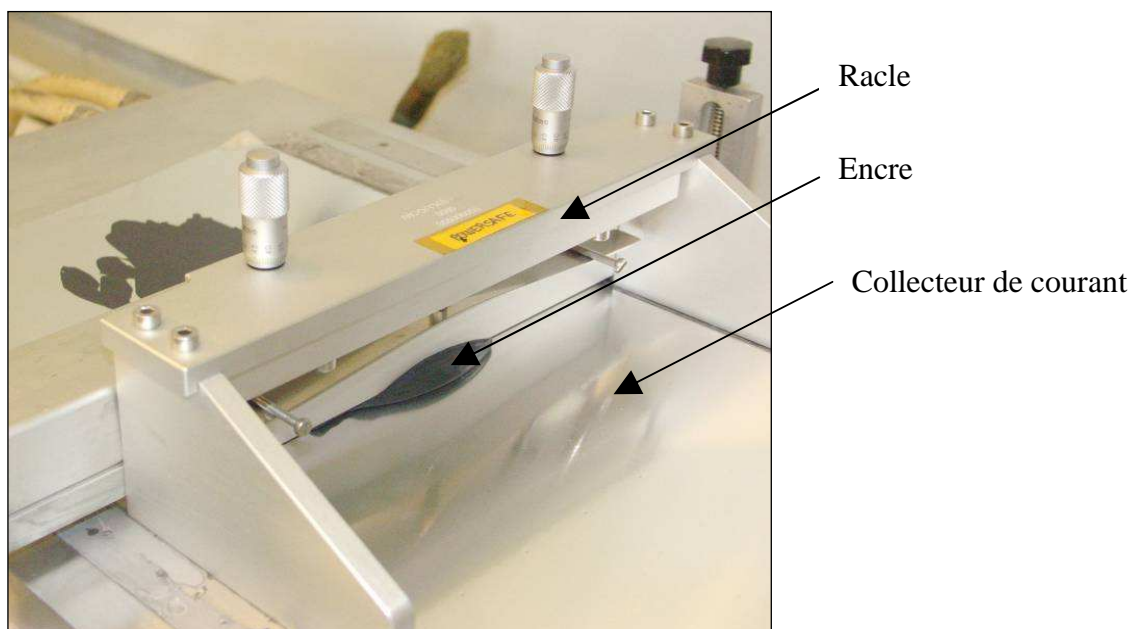


Figure 130 : Enduction d'une encre sur un collecteur aluminium.

Une fois l'encre enduite sur le collecteur, on parle alors d'électrode. L'électrode est séchée soit dans une étuve à 60°C si l'encre a été formulée en voie organique, soit à l'air ambiant si l'encre a été formulée en voie aqueuse.

De manière plus détaillée, la composition de l'encre change suivant le matériau utilisé et l'application visée. En faisant varier le taux de matériau actif et l'épaisseur d'enduction des encres sur le collecteur de courant, il est possible de contrôler le grammage de l'électrode, c'est-à-dire la masse de matériau actif par unité de surface. Le plus souvent, le grammage est rapporté au matériau actif, c'est-à-dire en $\text{mg}_{\text{MA}} \cdot \text{cm}^{-2}$ et nous permet de définir la capacité spécifique de l'électrode en $\text{mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ à partir de la capacité spécifique du matériau ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$).

Une fois l'électrode sèche, il faut la comprimer afin d'avoir une bonne cohésion entre les grains et de former le réseau de percolation électronique. Cependant si l'électrode est trop comprimée, la porosité de l'électrode devient trop faible ou en partie fermée pour que l'électrolyte mouille convenablement l'électrode lorsqu'elle est montée en accumulateur. Ceci diminue très fortement les performances de l'électrode. Il s'agit donc de trouver un

compromis entre la cohésion des grains et la porosité de l'électrode et ce compromis dépendra de la formulation utilisée.

Dans nos accumulateurs ou piles bouton, les électrodes ne sont pas utilisées telles que après le séchage, elles sont découpées et mises aux dimensions de notre cellule de mesure. Une fois l'électrode découpée, elle est comprimée à l'aide d'une presse manuelle ou hydraulique suivant sa géométrie. Une fois cette étape faite, chaque électrode est caractérisée : son épaisseur ainsi que sa masse sont mesurées. La masse permet de déterminer la capacité de l'électrode en mAh. La capacité d'une électrode se calcule grâce à :

$$C_{\text{électrode}} = m_{MA} \times C_{MA}$$

avec m_{MA} , $C_{\text{électrode}}$, C_{MA} représentant respectivement la masse de matière active, la capacité de l'électrode en mAh, la capacité spécifique du matériau actif en mAh.g⁻¹.

Bibliographie

1. Fukase, K., H. Tanaka, S. Torii, and S. Kusumoto, *4-Nitrobenzyl group for protection of hydroxyl functions*. Tetrahedron Letters, 1990. **31**(3): p. 389-392.
2. Iqbal, N., Z. Akhter, M.A. Saeed, and M. Saif ullah Khan, *Synthesis and characterization of some novel organometallic aromatic polyamides*. Applied Organometallic Chemistry, 2006. **20**(5): p. 344-350.
3. Sanders, W.J., V.L. Nienaber, C.G. Lerner, J.O. McCall, S.M. Merrick, S.J. Swanson, J.E. Harlan, V.S. Stoll, G.F. Stamper, S.F. Betz, K.R. Condroski, R.P. Meadows, J.M. Severin, K.A. Walter, P. Magdalinos, C.G. Jakob, R. Wagner, and B.A. Beutel, *Discovery of Potent Inhibitors of Dihydroneopterin Aldolase Using CrystaLEAD High-Throughput X-ray Crystallographic Screening and Structure-Directed Lead Optimization*. Journal of Medicinal Chemistry, 2004. **47**(7): p. 1709-1718.
4. Jardy, A. and M. Caude, *Chromatographie en phase liquide - Théorie et méthodes de séparation*. Techniques de l'ingénieur, 1994. **P1455**.
5. Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd ed. 2001: John Wiley and Sons (WIE). 856.
6. Saby, C., B. Ortiz, G.Y. Champagne, and D. Belanger, *Electrochemical modification of glassy carbon electrode using aromatic diazonium salts .1. Blocking effect of 4-nitrophenyl and 4-carboxyphenyl groups*. Langmuir, 1997. **13**(25): p. 6805-6813.
7. Brug, G.J., A.L.G. Vandeneeden, M. Sluytersrehabach, and J.H. Sluyters, *The Analysis of Electrode Impedances Complicated by the Presence of a Constant Phase Element*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1984. **176**(1-2): p. 275-295.

Conclusion Générale

La technologie lithium-ion est la solution envisagée pour répondre à de nombreuses problématiques actuelles de stockage de l'énergie. Cette technologie permet le stockage d'une grande densité d'énergie par rapport aux technologies plus anciennes telles que celles au plomb, nickel-cadmium ou nickel-métal hydrure. Cependant, elle reste encore chère et nécessite des conceptions spécifiques pour être adaptée à des applications de forte puissance du fait de l'utilisation d'un électrolyte organique.

L'utilisation d'un électrolyte organique est liée d'une part à la réactivité chimique du lithium avec l'eau, mais également à la nécessité d'employer un électrolyte stable pour une fenêtre de tension de plus de 3,6V correspondant à la tension nominale d'un accumulateur Li-Ion. Néanmoins, en 1994, l'équipe de Li et Dahn a montré pour la première fois qu'un électrolyte aqueux pouvait être utilisé avec des composés d'insertion du lithium.

L'intérêt d'une technologie Li-Ion à électrolyte aqueux est de réduire significativement les coûts de production d'une part en simplifiant le procédé de production via la suppression des salles sèches et d'autre part en utilisant un sel de lithium et un séparateur bas coût. Cette technologie présenterait également de très fortes performances en puissance via la combinaison de matériaux à haute densité d'énergie et d'un électrolyte aqueux. C'est dans cette optique que ces travaux de thèse ont été initiés.

L'adaptation de la technologie Li-ion au milieu aqueux nécessite de tenir compte de la fenêtre de stabilité de l'eau et donc de choisir des composés adéquats que ce soit au niveau des matériaux d'intercalation, des liants et additifs de l'électrode et des collecteurs de courant.

Un premier axe de travail a par conséquent concerné le choix de différents électrolytes pour la suite des recherches. Les électrolytes {eau+LiNO₃} à 5M et {eau+LiOH} à 4M présentent les meilleures conductivités.

Nous avons poursuivi par l'étude des collecteurs de courant et de leur stabilité électrochimique en fonction du pH. Les résultats nous ont conduit à retenir les collecteurs suivants : l'acier inoxydable 316L pour l'ensemble des pH considérés et le nickel pour les pH neutres ou basiques (7 et 14).

Ce travail préliminaire effectué, nous nous sommes intéressés aux matériaux d'insertion pouvant être utilisés avec un électrolyte aqueux sans que l'électrode ou l'électrolyte ne soit détérioré. Comme matériau d'électrode positive, le LiFePO₄ dont le potentiel de fonctionnement est de 3,45 V *vs* Li⁺/Li est tout indiqué. Nous avons donc cherché à développer une formulation d'électrode adaptée pour ce matériau. En comparant les différents liants couramment utilisés dans la fabrication d'électrode (CMC/NBR, PVdF, PAA), nous avons montré qu'un mélange CMC/NBR est le plus approprié comme liant pour faire fonctionner au mieux l'électrode de LiFePO₄ en milieu aqueux. Cependant, cette formulation n'est encore pas optimale car au cours des cycles de fonctionnement, un ralentissement des phénomènes d'insertion/désinsertion des ions lithium est observé. Une optimisation du taux de CMC/NBR à utiliser serait un point de départ pour améliorer les performances de l'électrode. Une seconde voie d'étude serait de travailler sur la formulation d'électrode en utilisant d'autres liants non solubles dans l'eau mais faiblement hydrophobes pour permettre à l'électrolyte de mieux imprégner l'électrode.

Concernant l'électrode négative, nous nous sommes intéressés à deux composés, Li₄Ti₅O₁₂ dont le potentiel de fonctionnement est de 1,55 V *vs* Li⁺/Li, c'est-à-dire nettement inférieur au potentiel de réduction de l'eau même aux pH alcalins, et LiTi₂(PO₄)₃ dont le potentiel de fonctionnement est de 2,5 V *vs* Li⁺/Li, nettement moins éloigné du potentiel de réduction de l'eau. Pour le matériau Li₄Ti₅O₁₂, les différents essais réalisés en milieu aqueux n'ont pas permis de mettre en évidence une activité électrochimique du composé avant la réduction de l'eau. Ainsi, dans le cas d'une électrode sur un collecteur en nickel avec comme liant du PAA, nous n'avons, en effet, pas pu observer de pic de réduction correspondant au matériau actif avant la réduction de l'électrolyte à 2,3 V *vs* Li⁺/Li. Nous nous sommes donc orientés vers un deuxième

matériau d'insertion du lithium ayant un potentiel de fonctionnement moins négatif : $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$.

Le matériau $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ a un potentiel de fonctionnement à 2,5 V vs Li^+/Li , il peut donc servir d'électrode négative avec LiFePO_4 et remplacer l'électrode à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, même si dans ce cas la tension aux bornes de l'accumulateur ne serait que de 1 V. Ce matériau nécessite un enrobage de carbone afin de lui conférer une conductivité électronique suffisante. Cette étape d'enrobage est cruciale pour obtenir de bonnes performances. Nous avons donc étudié l'enrobage de ce matériau en utilisant deux voies : soit un broyage du matériau avec différents types de carbone (du Ketjenblack® et du Super P®) ; soit en effectuant la synthèse du matériau en présence de cellulose, qui sera dans une étape ultérieure calcinée pour permettre l'enrobage. Nous avons donc ainsi obtenu différents enrobages en examinant l'influence du type de carbone, la quantité ajoutée, et la durée du broyage. Nous avons constaté que dans le cas d'un enrobage obtenu grâce à un broyage, plus la teneur en carbone est importante, meilleures sont les performances du matériau : ainsi pour un broyage fait avec 20% de carbone Super P®, le matériau délivre une capacité d'environ 100 mAh.g⁻¹ soit 72% de la capacité théorique du composé. Dans le cas d'un enrobage in-situ, c'est à dire réalisé durant la synthèse du matériau (environ 1% de carbone autour des grains de matière active), utiliser un carbone pulvérulent dans la formulation de l'électrode permet d'obtenir des résultats similaires, toujours en milieu organique.

Une fois le composite $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ réalisé, nous avons tenté de développer une formulation d'électrode pour batterie aqueuse. Avec ce matériau, nous avons montré qu'une électrode à base de PVdF enduite sur de l'aluminium donne les meilleurs résultats, et ce malgré le caractère hydrophobe de ce liant. Les autres électrodes à base de liant de type CMC/NBR n'ont quant à elles pas pu montrer d'activité électrochimique du matériau actif, en raison d'une réduction de l'eau débutant à un potentiel plus élevé, dès 2,6V vs Li^+/Li , contre 2,4 V vs Li^+/Li pour l'électrode à base de PVdF.

Du fait de la réduction de l'eau pour un potentiel proche du potentiel thermodynamique, l'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ne fonctionne pas en milieu aqueux et l'utilisation de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ reste délicate.

Afin de déplacer le potentiel de réduction de l'eau vers les potentiels plus cathodiques, sans compromettre la cinétique d'insertion/désinsertion du lithium dans le matériau hôte, la modification chimique de la surface de l'électrode par réduction de sels de diazonium a été étudiée. Afin d'obtenir un film présentant les propriétés requises, nous avons modulé l'hydrophobicité et les propriétés de solvation vis-à-vis du cation Li^+ des sels de diazonium en utilisant des fonctions oxyéthylènes ou oxypropylènes substituant une ou deux fonctions diazonium aromatiques.

Une fois la synthèse de ces sels mise au point, nous avons évalué les propriétés électrochimiques des films issus de la réduction des différents sels de diazonium sur une électrode de carbone vitreux. Quels que soit le sel de diazonium utilisé, les films obtenus induisent un ralentissement de la cinétique de la réaction électrochimique du couple $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ en ralentissant le transfert d'électrons et pour les films épais et/ou compacts le transport de matière. Cependant, nos résultats montrent clairement que la présence d'un film issu de la réduction d'un sel de diazonium permet de diminuer notablement, dans certains cas, le potentiel de réduction de l'eau.

Les sels de diazoniums mono-fonctionnels se grefferaient en suivant une structure de type « peigne » c'est-à-dire perpendiculairement à la surface de l'électrode. La surface serait ainsi principalement recouverte par les cycles aromatiques, le substituant en para jouerait un rôle important sur l'épaisseur du film. Cette épaisseur a un effet notable sur la cinétique de la réaction électrochimique $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$, alors que la cinétique de réduction de l'eau semble plus influencée par la polarité du film. Ainsi un film peu polaire comme le FDC1 permet d'obtenir un décalage en potentiel de la réduction de l'eau très important ($> 1\text{ V}$) pour des films épais déposés sur carbone vitreux.

Pour les sels de diazonium di-fonctionnels, le greffage de la molécule par ces deux extrémités induit un recouvrement de la surface de l'électrode impliquant les noyaux aromatiques et les unités éthers. Cette configuration induit un recouvrement de la surface de l'électrode pour de faibles quantités de coulombs échangées, avec un effet notable de la nature chimique du substituant. Une structure contrainte, apolaire et encombrée, comme celle du DS3P avec des motifs oxypropylène, est moins favorable pour le transfert de charge vis-à-vis du complexe de ruthénium et le transport de matière (complexe de ruthénium, molécule d'eau). Les propriétés du FDS3P permettent ainsi d'obtenir, sur carbone vitreux, un décalage du potentiel de réduction de l'eau de 400 mV pour des films de très faibles épaisseurs.

Dans une deuxième partie, nous avons testé l'impact de ces films sur l'insertion et la désinsertion des ions lithium en milieu aqueux dans un matériau actif. Nous avons mené cette étude sur des électrodes positives de LiFePO_4 . Les résultats, qui restent préliminaires, montrent qu'un décalage de 300 mV environ sur le potentiel de réduction de l'eau peut être obtenu pour une électrode modifiée avec le FDS4 sans compromettre la cinétique d'insertion/désinsertion du cation Li^+ . Cette valeur de surtension permettrait de faire fonctionner une électrode de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dans la fenêtre d'inactivité de l'eau.

Les films issus d'un sel de diazonium di-fonctionnel, semble présenter des propriétés intéressantes en termes de conduction ionique, du fait de leur structuration, ce qui permet de très peu ralentir la cinétique d'insertion/désinsertion du cation Li^+ . L'évaluation de la réduction de l'eau sur ces électrodes modifiée reste à mener.

**Résumé : Développement d'une technologie Li-ion
fonctionnant en électrolytes aqueux.**

L'utilisation d'un électrolyte aqueux pour la technologie Li-ion devrait permettre des performances en termes de puissance et de coût tout en garantissant une sécurité de fonctionnement et un impact neutre vis-à-vis de l'environnement. Cette technologie utilise des composés d'insertion du lithium fonctionnant habituellement en milieu organique dont le choix doit être adapté à un électrolyte aqueux, présentant une fenêtre de stabilité électrochimique réduite. Le travail de thèse porte dans un premier temps sur la sélection des différents éléments constituant un accumulateur Li-ion aqueux: choix de l'électrolyte, des collecteurs de courant, des liants d'électrode et des matériaux d'électrode. Les performances électrochimiques en milieu aqueux de différents composés d'insertion du lithium ont été évaluées. Afin d'augmenter la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte aqueux, la passivation des électrodes par réduction de sels de diazonium a été réalisée. L'influence de la nature des sels de diazonium et de l'épaisseur des films sur les performances électrochimiques des électrodes a été évaluée par diverses techniques, voltampérométrie et impédance électrochimique. Les résultats obtenus montrent l'impact positif des dépôts obtenus vis-à-vis de l'augmentation de la surtension de réduction de l'eau. Ces travaux ouvrent la voie à des perspectives prometteuses sur cette technologie Li-Ion aqueuse.

Mots clé : batteries, Li-ion, électrolyte aqueux, électrochimie, sel de diazonium.

Abstract: Development of a new aqueous Li-ion technology.

The use of aqueous electrolytes should permit to improve power performances and decrease significantly the battery cost. Moreover, these kind of electrolytes guarantee a safely use with reduced consequence on the environment. This technology use active materials enable to inserted and deinserted lithium ion. But the choice of lithium insertion compounds was guided and limited by the water electrochemical stability. We selected each component of the Li-ion cell which could be used in aqueous electrolyte; the lithium salt, the binder and the active material. The electrochemical performances of several active materials in aqueous electrolyte were evaluated. In order to increase the Li-ion cell tension, a passive film was form on the electrode surface by diazonium salt reduction. Influence of molecule design and film thickness were studied by voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The results clearly show the interest of the formation of these films for lowering the reduction potential of water on glassy carbon and practical Li-ion electrode. This study opens very promising route for the aqueous lithium batteries.

Key words: Batteries, lithium, aqueous electrolyte, electrochemistry, diazonium salts.
